

Untersuchung der Photodissoziation von NO₂ und *t*-BuSNO mit VMII und 3d-REMPI-Spektroskopie



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) der Fakultät IV

- Chemie und Pharmazie -

der Universität Regensburg

vorgelegt von

Andreas F. Schmaunz

aus Passau

Regensburg 2010

Diese Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. B. Dick

Promotionsgesuch eingereicht am: 01.04.2010

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. H. Brunner, Vorsitzender
Prof. Dr. B. Dick
Prof. Dr. A. Slenczka
Prof. Dr. A. Penzkofer

Für meine Eltern

Danksagungen

- An erster Stelle danke ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Bernhard Dick für die Vergabe des sehr anspruchsvollen Themas, für die Diskussionen und Anregungen, für die Entwicklung der Routinen zur Anpassung der VMI-Images und 3d-REMPI-Spektren sowie für die finanzielle Unterstützung.
- Herrn Dr. Uwe Kensy bin ich zu besonderem Dank verpflichtet. Sein großes Engagement bei der Betreuung dieser Arbeit war von entscheidender Bedeutung für den erfolgreichen Abschluss.
- Zu ebenso großem Dank verpflichtet bin ich Herrn Prof. Dr. Alkwin Slenczka. Ohne seine Hilfestellungen und Anregungen wäre die Entwicklung der 3d-REMPI-Spektroskopie nicht möglich gewesen.
- Meinem Mitstreiter auf dem Gebiet des Ion-Imaging Herrn Andreas Wenge danke ich für die gute Zusammenarbeit im Labor und Büro.
- Herrn Dr. Thorsten Obernhuber danke ich für die Einführung in die Welt des Ion-Imaging.
- Frau Dr. Anja Stromeck-Faderl und Frau Ricarda Richers danke ich für die angenehme Atmosphäre im Labor bzw. Büro.
- Bei allen weiteren Mitarbeitern des Arbeitskreises möchte ich mich für ihre Hilfsbereitschaft sowie das angenehme Arbeitsklima bedanken: Gabriele Alder, Ulrike Berg, Christian Greil, Dr. Gerhard Herzog, Birte Höing, Roger-Jan Kutta, Martina Müller, Dominik Pentlehner, Tobias Premke, Manuel Schneider, Madlene v. Sanden-Flohe, Eva-Maria Wirths, Klaus Ziείς.

- Der mechanischen Werkstatt unter Leitung von Herrn Herbert Tischhöfer und der elektronischen Werkstatt unter Leitung von Herrn Peter Fuchs danke ich für ihre große Hilfsbereitschaft und die hervorragende Arbeit.
- Ich danke dem Fonds der chemischen Industrie für ein Doktoranden-Stipendium.
- Ganz besonders danke ich natürlich meinen Eltern, die mir das Studium erst ermöglichten und mich jederzeit unterstützten. Ihnen ist diese Arbeit gewidmet.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Photodissoziation chemischer Verbindungen	4
2.1	Skalare Erhaltungsgrößen	5
2.2	Vektor-Korrelationen	6
2.2.1	\vec{E} - $\vec{\mu}$ - \vec{v} -Korrelation	6
2.2.2	\vec{E} - $\vec{\mu}$ - \vec{j} -Korrelation	10
2.2.3	\vec{v} - \vec{j} -Korrelation	11
2.3	Photochemische Dissoziationsmechanismen	12
2.4	Absorptionsspektren photolyseaktiver Moleküle	14
3	Experimentelle Grundlagen	17
3.1	Kühlung von Molekülen im Überschall-Düsenstrahl	19
3.2	Velocity-Map Ion-Imaging	23
3.3	REMPI-Spektroskopie	27
3.4	3d-REMPI-Spektroskopie	29
3.5	Partielle Absorptionsquerschnitte	36
3.6	TOF-Massenspektrometrie	37
3.7	Molekularstrahlprofile	38
4	Messaufbau, Messablauf und Datenerfassung	39
4.1	Konstruktion der Velocity-Map Ion-Imaging Apparatur	41
4.2	Düseneinheit	44

4.3	Ionenoptik	45
4.4	Detektionssystem	46
4.5	Lasersysteme und optischer Aufbau	48
4.6	Ablaufsteuerung	50
4.7	Messablauf und Datenerfassung mit dem PMT	51
4.8	Messablauf und Datenerfassung mit der CCD-Camera	53
4.8.1	Aufnahme von Ion-Images	54
4.8.2	Aufnahme von REMPI-Spektren	56
4.8.3	Aufnahme von Produktausbeutespektren	57
4.8.4	Aufnahme von TOF-Massenspektren und Molekularstrahlprofilen	58
5	Datenanalyse	59
5.1	Velocity-Map Ion-Images	59
5.1.1	Bildkorrektur	59
5.1.1.1	Mittelpunkt	60
5.1.1.2	Offset	62
5.1.1.3	Rauschminderung	63
5.1.2	Rückgewinnung der Fragmentverteilung	64
5.1.2.1	Abel-Transformation und Abel-Inversion	65
5.1.2.2	Matrix-Methode	66
5.1.2.3	Filter	68
5.1.2.4	Direkter Fit an das Ion-Image	73
5.1.3	Geschwindigkeits- und Winkelverteilung	74
5.2	REMPI-Spektren von NO	76
5.2.1	Rotationsübergänge	76
5.2.2	Innere Energie	80
5.2.3	Besetzungsverteilung der Rotationszustände	80
5.3	3d-REMPI-Spektren	82
5.4	Simulationen	85

6	Charakterisierung der Apparatur	87
6.1	Güte des Molekularstrahls	87
6.1.1	Zeitliche Entwicklung	87
6.1.2	Auswirkungen auf die Messungen	93
6.2	Detektionssystem	96
6.2.1	Kamera	96
6.2.2	Ortsauflösung	98
6.3	Kalibrierung	107
7	Photodissoziation von NO₂ im (2)²B₂ Zustand	108
7.1	Photophysik von NO ₂	109
7.2	NO ₂ /N ₂ O ₄ Gleichgewicht	119
7.3	Durchführung der Experimente	124
7.4	Ergebnisse	126
7.5	Zusammenfassung und Diskussion	143
8	Photodissoziation von t-Butylthionitrit	151
8.1	Eigenschaften der S-Nitrosothiole	151
8.2	Synthese und Reinigung von <i>t</i> -Butylthionitrit	156
8.3	Durchführung der Experimente	157
8.4	Dissoziationsenergie	160
8.5	Photolyse im S ₁ -Zustand	162
8.5.1	UV-Spektrum und 3d-Produktausbeutespektren	162
8.5.2	Photolyse oberhalb von 570 nm	173
8.5.3	Photolyse unterhalb von 570 nm	182
8.5.3.1	NO(<i>v</i> '=1)-Kanal	182
8.5.3.2	NO(<i>v</i> '=0)-Kanal	188
8.6	Photolyse im S ₂ -Zustand	193
8.7	Zusammenfassung und Diskussion	198
9	Zusammenfassung und Ausblick	204

A Tabellen	207
B 3d-REMPI-Spektren von t-BuSNO	211
C Konstruktionspläne	218
Literaturverzeichnis	223

1 Einleitung

Gegenstand dieser Arbeit ist die experimentelle Untersuchung der Dynamik photoinduzierter Dissoziationsprozesse. Bei diesen photochemischen Reaktionen werden Moleküle durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung aus dem elektronischen Grundzustand in einen Zustand oberhalb ihrer Dissoziationsschwelle angeregt. Aus diesem können sie entweder direkt oder unter Beteiligung weiterer elektronischer Zustände zerfallen. Die Dynamik der Reaktion ist dabei durch die Topologie der Hyperpotentialflächen aller beteiligten elektronischen Zustände bestimmt. Sie spiegelt sich u.a. in der Dissoziationszeit und der Besetzung der energetischen Freiheitsgrade der Photolysefragmente wider.

Die Photodissoziation ist der Primärschritt vieler Kettenreaktionen in unserer Umwelt und spielt u.a. in der Chemie der Atmosphäre eine wichtige Rolle [1,2]. Neben ihrer praktischen Bedeutung ist sie auch von theoretischem Interesse, da durch sie die Dynamik des Bruchs einer chemischen Bindung experimentell zugänglich wird [3,4]. Viele bimolekulare Reaktionen können in zwei Elementarschritte eingeteilt werden, Kollision und Dissoziation. Die Kollision führt zur Bildung eines aktivierten Stoßkomplexes, welcher in einem zweiten Schritt zerfällt. Bei der Photodissoziation entfällt die Kollision. Der aktivierte Komplex wird stattdessen mit Hilfe von elektromagnetischer Strahlung erzeugt. In diesem Sinne stellt die Photodissoziation einen „Halbstoß“ dar. Im Unterschied zum Stoßprozess können bei der Anregung mit monochromatischer elektromagnetischer Strahlung ausgewählte dissoziative Zustände im angeregten Komplex populiert werden. Durch die zustandsspezifische Untersuchung des Bindungsbruchs können neue theoretische Ansätze formuliert oder bestehende Modelle verifiziert bzw. korrigiert werden.

Die im Folgenden diskutierten experimentellen Untersuchungen wurden mit Hilfe einer Velocity-Map Ion-Imaging (VMII) Apparatur [5] durchgeführt. Messaufbau, Messablauf und Datenerfassung wurden optimiert und eine neue Aufnahmetechnik realisiert. Die als Dreidimensionale-Resonante-Mehrphotonen-Ionisations-Spektroskopie (3d-REMPI-Spektroskopie) bezeichnete Methode vereint die REMPI-Spektroskopie mit der VMII-Technik. Die Anwendung der VMII-Technik bereitet Probleme, wenn ein molekulares Photolysefragment mit vielen Rotations-Schwingungs-Zuständen untersucht werden soll. Die neue 3d-REMPI-Methode kann die Fragmente dagegen problemlos zustandsspezifisch erfassen. Um die Leistungsfähigkeit der neuen Aufnahmetechnik zu überprüfen sowie adäquate Datenanalysemethoden zu entwickeln, wurde zunächst das Modellsystem $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ unter Nachweis des molekularen NO-Fragments gemessen. Obwohl diese Reaktion seit mehr als fünfzig Jahren untersucht wird [6, 7], konnten dank der 3d-REMPI-Spektroskopie wesentliche neue Erkenntnisse gewonnen werden.

Hauptgegenstand der wissenschaftlichen Untersuchung war die Photolyse von *t*-Butylthionitrit, dessen molekulares NO-Fragment mit der neu entwickelten 3d-REMPI-Methode gemessen wurde. Die Analyse der Daten lieferte einen detaillierten Einblick in den Dissoziationsmechanismus des Moleküls, welches zur Substanzklasse der S-Nitrosothiole gehört. Diese fungieren in der Biochemie u.a. als Transporter und Speicher für NO, welches als Botenstoff eine Vielzahl biologischer Prozesse steuert [8–13].

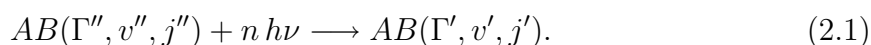
Die Arbeit ist wie folgt gegliedert: In Kapitel 2 werden die wichtigsten Aspekte photochemischer Dissoziationsprozesse diskutiert. Kapitel 3 beschreibt die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Techniken. Deren praktische Umsetzung ist Gegenstand von Kapitel 4. Kapitel 5 behandelt die Analyse der Messdaten und in Kapitel 6 folgt die Charakterisierung des Messaufbaus. Die Photodissoziation von NO_2 ist Gegenstand von Kapitel 7. Kapitel 8 beschreibt die NO-Abspaltung aus *t*-Butylthionitrit. Am Ende werden die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

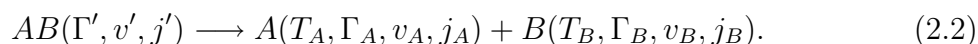
- Andreas Schmaunz, Uwe Kensy, Alkwin Slenczka, and Bernhard Dick,
Velocity resolved REMPI spectroscopy: a new approach to the study of photodissociation dynamics,
Phys. Chem. Chem. Phys. **11** (2009) 7115.

2 Photodissoziation chemischer Verbindungen

Bei einer photochemischen Reaktion wird ein Molekül AB zunächst durch Absorption eines oder mehrerer Photonen ($n h\nu$) in einen angeregten Zustand überführt. A und B bezeichnen hierbei ein- oder mehratomige Moleküleinheiten. Abhängig von der Energie der Photonen werden dabei höhere Rotations- (j), Schwingungs- (v) oder elektronische Zustände (Γ) besetzt



Das angeregte Molekül kann seine Energie auf verschiedene Arten wieder abgeben. Beispiele hierfür sind Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Ist die absorbierte Energie größer als die Energie der schwächsten Bindung, kann es zum Bruch derselben kommen. Hierbei wird die Exzessenergie (überschüssige Anregungsenergie) zwischen Translation (T), Rotation, Schwingung und elektronischer Energie der Fragmente aufgeteilt



Die Verteilung der Exzessenergie auf die energetischen Freiheitsgrade der Fragmente wird hierbei durch die Dynamik des Photolyseprozesses vorgegeben. Diese ist durch die Topologie der Hyperpotentialflächen der beteiligten Zustände bestimmt. Das Minimum in der Potentialfläche des Ausgangszustands definiert die Geometrie des Moleküls direkt nach der Anregung (Franck-Condon-Prinzip). Der elektronisch angeregte Zustand mit der Geometrie des Grundzustands ist Startpunkt der Fragmentierung entlang der Potentialflächen möglicherweise weiterer angeregter Zustände. Dieses Kapitel gibt eine

Übersicht über die Dynamik photochemischer Dissoziationsprozesse. Die Darstellungen orientieren sich an den Angaben in [3, 14].

2.1 Skalare Erhaltungsgrößen

Bei der Photolyse eines Moleküls AB mit der kinetische Energie $E_{kin,AB}$ und der inneren Energie $E_{int,AB}$ werden n Photonen der Energie $h\nu$ absorbiert und das Molekül damit in einen angeregten Zustand überführt. Aus diesem erfolgt der Bindungsbruch, wofür die Dissoziationsenergie D_0 aufgewendet werden muss. Die Exzessenergie E_{ex} (Gesamtenergie des angeregten Moleküls abzüglich der Dissoziationsenergie) wird auf die translatorischen ($E_{kin,A}$, $E_{kin,B}$) und inneren ($E_{int,A}$, $E_{int,B}$) Freiheitsgrade der Fragmente A und B verteilt

$$E_{ex} = E_{kin,AB} + E_{int,AB} + nh\nu - D_0 \quad (2.3)$$

$$E_{ex} = E_{kin,A} + E_{kin,B} + E_{int,A} + E_{int,B}. \quad (2.4)$$

Die innere Energie der Fragmente setzt sich aus der Rotationsenergie E_{rot} , der Schwingungsenergie E_{vib} und der elektronischen Energie E_{el} zusammen

$$E_{int} = E_{rot} + E_{vib} + E_{el}. \quad (2.5)$$

Erfolgt die Photolyse im kalten Molekularstrahl, ist die innere Energie $E_{int,AB}$ vernachlässigbar. Infolge der gerichteten eindimensionalen Ausbreitung kann die kinetische Energie $E_{kin,AB}$ entlang der Expansionsrichtung des Molekularstrahls als konstant und in der Ebene senkrecht dazu gleich Null angenommen werden. Liegt die Detektionsebene senkrecht zum Molekularstrahl, braucht $E_{kin,AB}$ nicht berücksichtigt werden. Die Gleichungen (2.3) und (2.4) vereinfachen sich somit zu

$$\overbrace{nh\nu - D_0}^{E_{ex}} = \overbrace{E_{kin,A} + E_{kin,B}}^{E_{kin}} + \overbrace{E_{int,A} + E_{int,B}}^{E_{int}}. \quad (2.6)$$

Mit Hilfe der Velocity-Map Ion-Imaging Technik wird die Geschwindigkeit v_A des Photolysefragments A mit der Masse m_A gemessen. Seine kinetische Energie berechnet sich nach

$$E_{kin,A} = \frac{1}{2}m_A v_A^2. \quad (2.7)$$

Aufgrund von Impulserhaltung ist damit die kinetischen Energie E_{kin} beider Fragmente bestimmt

$$m_A v_A = m_B v_B \quad (2.8)$$

$$E_{kin} = \left(1 + \frac{m_A}{m_B}\right) E_{kin,A}. \quad (2.9)$$

Das Fragment A wird zustandsselektiv mittels REMPI nachgewiesen. Ist die Dissoziationsenergie D_0 bekannt, kann mit Gleichung (2.6) die innere Energie des Gegenfragments B berechnet werden.

2.2 Vektor-Korrelationen

Die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei elektronischen Zuständen ist für eine Ein-Photonen-Anregung proportional zum Betragsquadrat des Skalarprodukts aus Übergangsdipolmoment und elektrischem Feldvektor der elektromagnetischen Strahlung

$$I \propto \left| \vec{\mu} \cdot \vec{E} \right|^2. \quad (2.10)$$

Wird für die Photolyse linear polarisiertes Licht verwendet, führt diese Vektor-Korrelation zu einer bevorzugten Orientierung der angeregten Moleküle im Raum. Die Fragmente eines schnellen Zerfallsprozesses zeigen daher eine anisotrope Geschwindigkeitsverteilung (\vec{E} - $\vec{\mu}$ - \vec{v} -Korrelation) und ein Alignment ihres Drehimpulsvektors \vec{j} (\vec{E} - $\vec{\mu}$ - \vec{j} -Korrelation). In den folgenden Abschnitten werden die Grundlagen der Vektor-Korrelationen erläutert. Weiterführende Informationen finden sich in [3, 15–17].

2.2.1 \vec{E} - $\vec{\mu}$ - \vec{v} -Korrelation

Aus der Energie- und Impulserhaltung folgt, dass sich alle Fragmente mit gleichem Entstehungsort r_0 , gleicher Masse m und gleicher Geschwindigkeit v zu einem bestimmten Zeitpunkt nach der Photolyse auf der Oberfläche einer Kugel mit Radius r und Mittelpunkt r_0 befinden. Daher werden zur Beschreibung der dreidimensionalen Geschwindigkeitsverteilung der Photolysefragmente Kugelkoordinaten verwendet, vgl. Abb. 2.1.

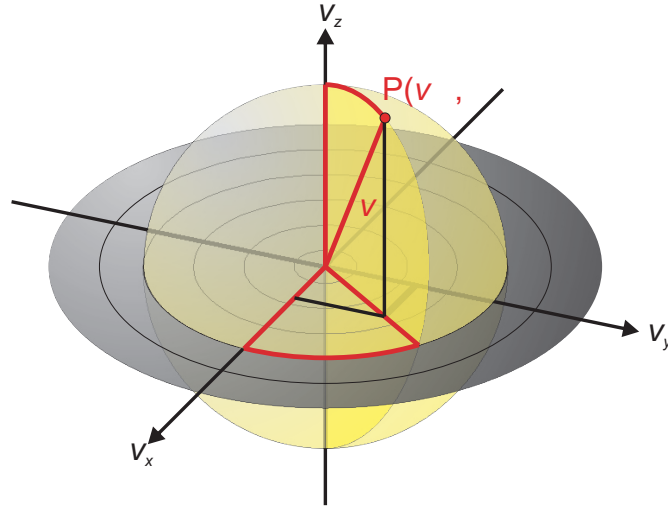


Abb. 2.1: Kugelkoordinaten (v, Θ, Φ) zur Beschreibung der Geschwindigkeitsverteilung.

Erfolgt die Anregung mit linear polarisierter elektromagnetischer Strahlung, werden nach Gleichung (2.10) bevorzugt Moleküle mit dem Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ parallel zum elektrischen Feldvektor \vec{E} angeregt. Die Orientierung von $\vec{\mu}$ ist ebenfalls mit der Richtung des Geschwindigkeitsvektors \vec{v} der Photolysefragmente verknüpft. Daraus resultiert eine um \vec{E} zylindersymmetrische Geschwindigkeitsverteilung. \vec{E} definiert die v_z -Achse der Geschwindigkeitsverteilung in Abb. 2.1. Entlang des Azimutwinkels Φ ist die Verteilung isotrop. Entlang des Polarwinkels Θ wird sie durch die Gleichung

$$I(\Theta) = \frac{1}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \Theta) + \delta P_4(\cos \Theta) + \dots] \quad (2.11)$$

beschrieben. P_i ist das i -te Legendre-Polynom und β, δ, \dots sind die Anisotropieparameter der jeweiligen Ordnung. Der Vorfaktor $(4\pi)^{-1}$ normiert die Wahrscheinlichkeitsfunktion. Die Größe der Anisotropieparameter und damit der Anteil der jeweiligen Legendre-Polynome ist von der Symmetrie der am Übergang beteiligten Zustände und von der Zahl der benötigten Photonen abhängig. Der Wertebereich ergibt sich aus der Bedingung, dass die Fragmentverteilung $I(\Theta)$ keine negativen Werte annehmen darf. In dieser Arbeit werden Ein-Photonen-Dissoziationsprozesse untersucht. Für diesen Fall ist $I(\Theta)$ durch die folgende Gleichung gegeben

$$I(\Theta) = \frac{1}{4\pi} [1 + \beta P_2(\cos \Theta)] \quad (2.12)$$

$$P_2(\cos \Theta) = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \Theta - 1) . \quad (2.13)$$

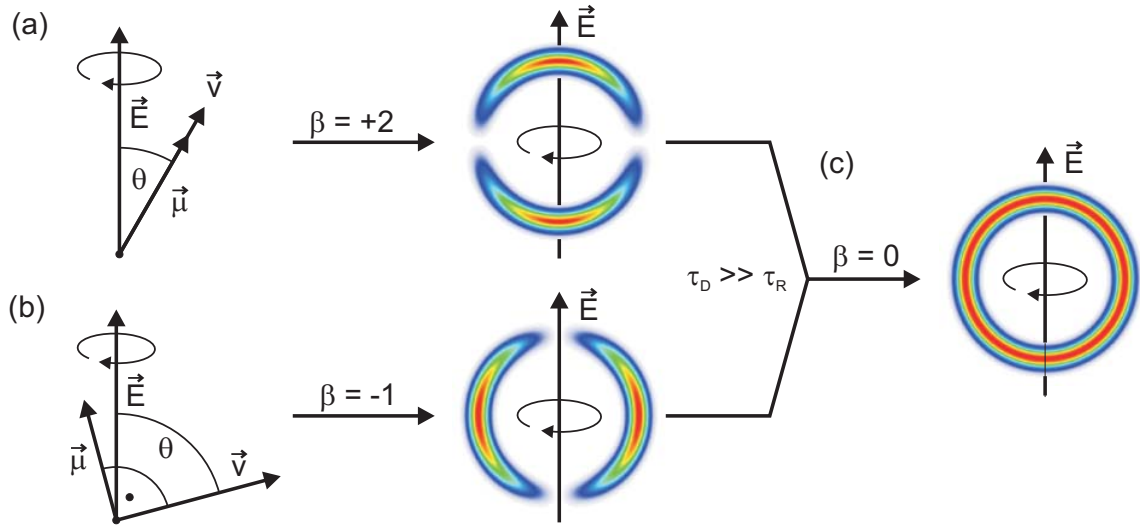


Abb. 2.2: Die Fragmentverteilungen instantaner Photolyseprozesse mit paralleler (a) und senkrechter (b) Ausrichtung von $\vec{\mu}$ und \vec{v} . Eine Fragmentverteilung mit langlebigem Zwischenzustand ist in (c) zu sehen. Die Intensitätsfarbskala reicht von Blau (niedrig) über Grün und Gelb nach Rot (hoch).

Der Anisotropieparameter β kann Werte zwischen -1 und $+2$ annehmen und hängt bei instantanen Photolyseprozessen vom Winkel χ zwischen \vec{v} und $\vec{\mu}$ ab

$$\beta = \beta_0 = 2P_2(\cos \chi). \quad (2.14)$$

Abbildung 2.2 (a) zeigt ein Beispiel für den Fall, dass die Dissoziation parallel zu $\vec{\mu}$ ($\chi = 0^\circ$) erfolgt. Die Fragmentverteilung weist im Polardiagramm eine „Keulenform“ auf, und der Anisotropieparameter nimmt den Wert $\beta = +2$ an. Abbildung 2.2 (b) zeigt ein Beispiel für den Fall, dass die Dissoziation senkrecht zu $\vec{\mu}$ ($\chi = 90^\circ$) erfolgt. Die Fragmentverteilung ist im Polardiagramm „donutförmig“ mit einem Anisotropieparameter von $\beta = -1$. Aufgrund der Eigenrotation der Eduktmoleküle verringert sich die Anisotropie mit zunehmender Zerfallszeit τ_D des angeregten Zustands. Ist diese sehr viel länger als eine Rotationsperiode τ_R , wird der in Abbildung 2.2 (c) gezeigte Grenzfall der isotropen Fragmentverteilung mit $\beta = 0$ beobachtet.

Ein in der Literatur häufig verwendetes Modell zur Beschreibung des zeitabhängigen Anisotropieparameters $\beta(\tau_D)$ betrachtet die untersuchte Verbindung als pseudo-zwei-atomiges Molekül, welches in einer Reaktion erster Ordnung zerfällt [18–20]. Die

Verteilung $P(\tau)$ der Zerfallszeit τ der angeregten Moleküle ist dann durch die Gleichung

$$P(\tau) = \frac{1}{\tau_D} \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_D}\right) \quad (2.15)$$

gegeben, mit τ_D als mittlere Lebensdauer. Ein angeregtes Molekül rotiert während seiner Lebenszeit τ mit der Winkelfrequenz ω um den Winkel $\psi = \omega\tau$. Wird der Einfluss der Rotation auf den Geschwindigkeitsvektor \vec{v} der Fragmente vernachlässigt, dann kann $\beta(\chi, \psi)$ durch

$$\beta(\chi, \psi) = 2P_2(\cos \chi)P_2(\cos \psi) \quad (2.16)$$

formuliert werden. Bei fester Winkelfrequenz ω gilt

$$P(\psi)d\psi = P(\tau)d\tau. \quad (2.17)$$

Somit kann Gleichung (2.15) zu

$$P(\psi) = \frac{1}{\omega\tau_D} \exp\left(-\frac{\psi}{\omega\tau_D}\right) \quad (2.18)$$

umformuliert werden. Der Anisotropieparameter $\beta(\bar{\psi})$ ergibt sich durch Integration über den Winkel ψ

$$\beta(\bar{\psi}) = 2 \left(\int_0^\infty P(\psi)P_2(\cos \psi)d\psi \right) P_2(\cos \chi) \quad (2.19)$$

$$\beta(\bar{\psi}) = 2 \frac{1 + \bar{\psi}^2}{1 + 4\bar{\psi}^2} P_2(\cos \chi). \quad (2.20)$$

Mit $\bar{\psi} = \omega\tau_D$ folgt daraus

$$\beta(\tau_D) = 2P_2(\cos \chi) \left(\frac{1 + \omega^2\tau_D^2}{1 + 4\omega^2\tau_D^2} \right). \quad (2.21)$$

Die nachfolgenden Gleichungen zeigen die Grenzfälle der instantanen und unendlich langsamen Dissoziation

$$\lim_{\tau_D \rightarrow 0} \beta(\tau_D) = 2P_2(\cos \chi) = \beta_0 \quad (2.22)$$

$$\lim_{\tau_D \rightarrow \infty} \beta(\tau_D) = \frac{2}{4} P_2(\cos \chi) = \frac{1}{4} \beta_0. \quad (2.23)$$

Im Fall der instantanen Reaktion geht Gleichung (2.21) in Gleichung (2.14) über. Der Grenzfall der unendlich langsamen Dissoziation ergibt keine isotrope Verteilung. Der

Wert des Anisotropieparameters wird lediglich auf 25 % des Maximalwerts herabgesetzt. Somit liefert dieses Modell für langsame Zerfälle keine physikalisch sinnvollen Ergebnisse.

Ein weiteres Modell geht von einer exponentiellen Abnahme der Anisotropie $\beta(t)$ mit der Zeit t aus [21]

$$\beta(t) = \beta_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right). \quad (2.24)$$

Dabei bezeichnet β_0 die zum Zeitpunkt $t = 0$ vorhandene Anisotropie aus Gleichung (2.14) und τ_R eine Rotationszeitkonstante. Die zeitabhängige Verteilung $I(\Theta, t)$ kann mit

$$I(\Theta, t) = \frac{1}{4\pi} \frac{\exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right)}{\tau_D} [1 + \beta(t)P_2(\cos \Theta)] \quad (2.25)$$

berechnet werden. Einsetzen von Gleichung (2.24) in Gleichung (2.25) und Integration über die Zeit ergibt einen Ausdruck für die Verteilung mit einem Anisotropieparameter $\beta(\tau_D)$, der durch die Formel

$$\beta(\tau_D) = \beta_0 \left(1 + \frac{\tau_D}{\tau_R}\right)^{-1} \quad (2.26)$$

gegeben ist. Im Fall der instantanen Reaktion geht Gleichung (2.26) in Gleichung (2.14) über

$$\lim_{\tau_D \rightarrow 0} \beta(\tau_D) = \beta_0. \quad (2.27)$$

Der Grenzfall der unendlich langsamen Dissoziation ergibt eine isotrope Verteilung

$$\lim_{\tau_D \rightarrow \infty} \beta(\tau_D) = 0. \quad (2.28)$$

Aus Ion-Imaging Messungen kann $\beta(\tau_D)$ bestimmt werden. Ist der Winkel χ bekannt, z.B. aus quantenchemischen Rechnungen, kann über Gleichung (2.14) β_0 berechnet werden. Damit kann mit Hilfe von Gleichung (2.21) oder (2.26) das Verhältnis τ_D/τ_R bestimmt werden.

2.2.2 \vec{E} - $\vec{\mu}$ - \vec{j} -Korrelation

Neben der \vec{E} - $\vec{\mu}$ - \vec{v} -Korrelation existiert bei schnellen Photolyseprozessen mit molekularen Bruchstücken auch eine Wechselbeziehung zwischen dem Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$,

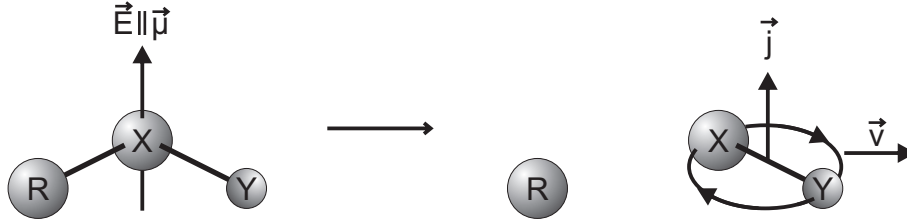


Abb. 2.3: Beispiel einer \vec{E} - $\vec{\mu}$ - \vec{j} und \vec{v} - \vec{j} -Korrelation.

dem Feldvektor \vec{E} und dem Drehimpulsvektor \vec{j} der Photolysefragmente. Diese \vec{E} - $\vec{\mu}$ - \vec{j} -Korrelation wird auch als Alignment bezeichnet [22]. Das Beispiel in Abbildung 2.3 zeigt ein Molekül RXY mit zweiatomiger Abgangsgruppe XY. Das Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ soll senkrecht auf der RXY-Ebene stehen. Da der Bindungsbruch in der Ebene stattfindet, ist der Drehimpulsvektor \vec{j} der Photolyseprodukte XY bevorzugt parallel zum Feldvektor \vec{E} und senkrecht zum Geschwindigkeitsvektor \vec{v} ausgerichtet. Liegt das Übergangsdipolmoment hingegen in der RXY-Ebene, ist \vec{j} senkrecht zu \vec{E} und parallel zu \vec{v} orientiert. Wird das Photolysefragment in einem angeregten Zustand gebildet, führt die \vec{E} - $\vec{\mu}$ - \vec{j} -Korrelation beim Strahlungszerfall zu einer polarisierten Emission. Entsteht das Fragment im elektronischen Grundzustand, wird bevorzugt elektromagnetische Strahlung einer bestimmten Polarisationsrichtung absorbiert. Wie bei der \vec{E} - $\vec{\mu}$ - \vec{v} -Korrelation spielt die Zerfallszeit τ_D des angeregten Zustandes eine entscheidende Rolle für das Ausmaß des Alignments.

2.2.3 \vec{v} - \vec{j} -Korrelation

Sowohl \vec{v} als auch \vec{j} sind mit $\vec{\mu}$ und \vec{E} korreliert. Daher existiert ebenfalls eine Wechselbeziehung zwischen \vec{v} und \vec{j} . Im Gegensatz zur \vec{E} - $\vec{\mu}$ - \vec{v} -Korrelation und \vec{E} - $\vec{\mu}$ - \vec{j} -Korrelation ist die \vec{v} - \vec{j} -Korrelation nicht über das Laborkoordinatensystem bestimmt. Sie etabliert sich erst mit dem Bindungsbruch und ist daher von der Lebenszeit des angeregten Moleküls nicht beeinflusst. In Abbildung 2.3 ist \vec{v} senkrecht zu \vec{j} orientiert, was einer diskusartigen Bewegung entspricht. Eine parallele Ausrichtung beider Vektoren würde einer propellerartigen Bewegung entsprechen. Weiterführende Informationen hierzu finden sich z.B. in [17].

2.3 Photochemische Dissoziationsmechanismen

Photochemische Dissoziationsmechanismen lassen sich nach der Form der Potentialfläche des Übergangskomplexes entlang der Bindungskordinate klassifizieren. Wenn keine Energiebarriere oder andere Behinderungen die Fragmentierung aus dem angeregten Zustand erschweren, spricht man von einem direkten Photolyseprozess. Bei einem indirekten Photolyseprozess zeigt die angeregte Potentialfläche entlang der Bindungskordinate eine Barriere oder andere dynamische Einflüsse verhindern eine direkte Fragmentierung.

Ein Beispiel für **direkte Dissoziation** zeigt Abbildung 2.4 (a). Die Anregung des Ausgangsmoleküls AB erfolgt mit einem Photon $h\nu$ in ein entlang der Bindungskordinate R_{AB} rein repulsives Potential $(AB)^*$. Die Zerfallszeit des angeregten Zustands ist sehr kurz und beträgt meist weniger als eine Schwingungsperiode. Im angeregten Zustand wird daher wenig Exzessenergie auf innere Freiheitsgrade umverteilt. Der Großteil dissipiert in kinetische Energie. Die Besetzung der Rotations- und Schwingungsniveaus der Fragmente wird im Wesentlichen von der Topologie der angeregten Potentialfläche bestimmt. Bei Anregung mit linear polarisierter elektromagnetischer Strahlung wird häufig eine anisotrope Fragmentverteilung und ein Alignment des Drehimpulsvektors beobachtet. Rein repulsive Potentiale findet man z.B. bei FNO (S_2), ClNO (S_1 , T_1), *t*-Butylnitrit (S_2) und H_2O (S_1).

Bei den **indirekten Dissoziationsprozessen** wird in einen mehr oder weniger stabilen, bindenden Zustand angeregt. Der Bindungsbruch erfolgt meist langsamer als bei der direkten Dissoziation. Die Zerfallszeit des angeregten Moleküls kann sich auf mehrere Schwingungsperioden verlängern, wodurch mehr Energie in innere Freiheitsgrade umverteilt werden kann. Die Besetzung der Rotations- und Schwingungsniveaus der Fragmente kann meist durch statistische Modelle beschrieben werden. Bei Messungen mit linear polarisierter elektromagnetischer Strahlung wird häufig eine weniger anisotrope bis isotrope Fragmentverteilung mit wenig bis keinem Alignment gemessen. Bei der **elektronischen Prädissoziation** oder **Herzberg Typ I Prädissoziation**, simuliert in Abbildung 2.4 (b), erfolgt die Anregung des Moleküls in einen bindenden elektronischen Zustand. Von diesem ausgehend erfolgt ein strahlungsloser Übergang

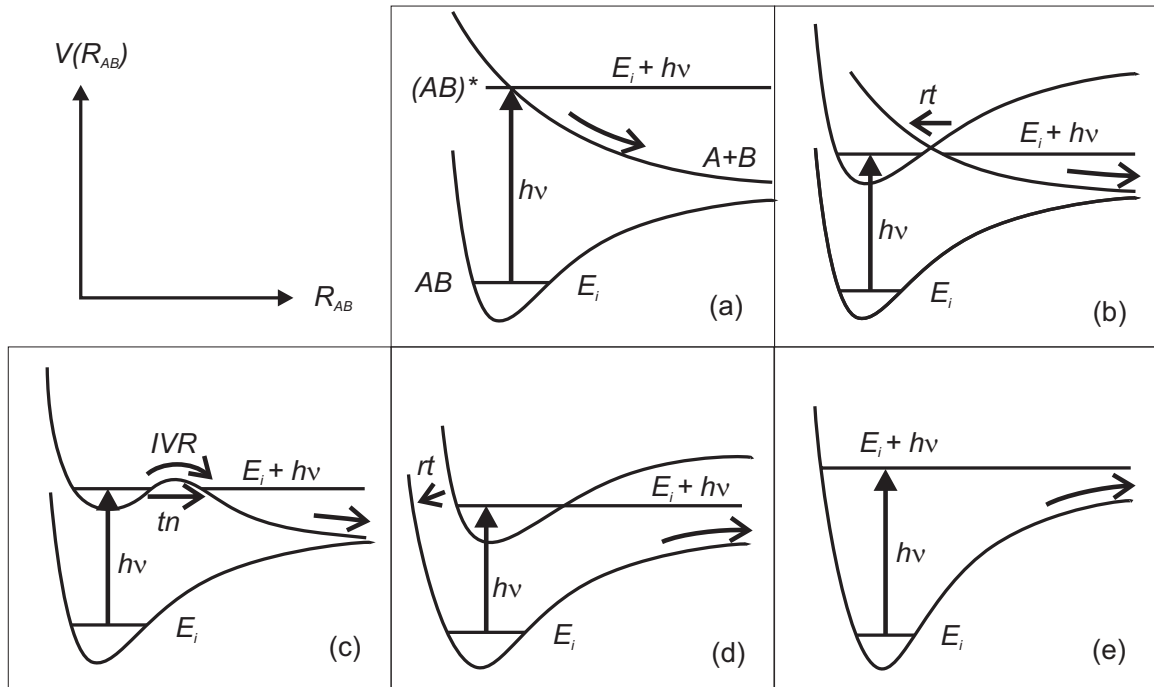


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der Potentialkurven bezüglich der Bindungskoorde R_{AB} für verschiedene Dissoziationsmechanismen: (a) Direkte Dissoziation, (b) elektronische Prädissoziation, (c) vibronische Prädissoziation, (d) Dissoziation nach strahlungsloser Relaxation in den Grundzustand, (e) Dissoziation nach Anregung des Grundzustandes über die Dissoziationsschwelle.

($rt = \text{radiationless transition}$) in ein entlang der Bindungskoorde repulsives Potential. Das Molekül dissoziiert also nicht aus dem anfänglich angeregten Zustand. Die Dissoziationsrate wird durch die Kopplung der beiden beteiligten angeregten Zustände bestimmt. Ein Molekül, welches nach diesem Dissoziationsmechanismus zerfällt, ist H_2S . Erfolgt die Anregung, wie in Abbildung 2.4 (c) dargestellt, in einen Zustand, dessen Potential entlang der Bindungskoorde eine Barriere aufweist, kann die Dissoziation auf zwei unterschiedliche Arten erfolgen. Man spricht von **vibronischer Prädissoziation** oder **Herzberg Typ II Prädissoziation**. Die erste Möglichkeit ist eine Energieumverteilung zwischen inneren Freiheitsgraden des angeregten Moleküls ($IVR = \text{Internal Vibrational Energy Redistribution}$). Dadurch kann die Energie in Schwingungsfreiheitsgraden zum Überwinden der Barriere angeboten werden und man spricht von **nicht-adiabatischer Prädissoziation**. Die Zerfallsrate wird von der Höhe der Bar-

riere und der Effizienz der Energieumverteilung bestimmt. Als zweite Möglichkeit kann das angeregte Molekül durch die Energiebarriere tunneln (tn) und man spricht von **adiabatischer Prädissoziation**. Die Zerfallsrate wird in diesem Fall von der Tunnelrate bestimmt. FNO und CH_3ONO , beide im ersten angeregten Singulettzustand, sind zwei Beispiele von angeregten Molekülen mit einer Barriere im Dissoziationskanal. Zwei weitere Dissoziationsmechanismen sind in Abbildung 2.4 (d) und (e) dargestellt. In (d) wird das Molekül in einen bindenden elektronischen Zustand angeregt. Dieser Zustand relaxiert nach innerer Energieumverteilung strahlungslos in ein hoch angeregtes Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustandes. Liegt dieses Niveau über der Dissoziationsschwelle, kann ein Bindungsbruch erfolgen. Ein Molekül, welches nach diesem Mechanismus dissoziiert, ist Nitrosobenzol. Alternativ kann ein Molekül auch direkt im Grundzustand über die Dissoziationsschwelle angeregt werden (e).

2.4 Absorptionsspektren photolyseaktiver Moleküle

Das UV-Absorptionsspektrum spiegelt im Fall von kalten Molekülen die Kernbewegungen in den elektronisch angeregten Potentialflächen des Moleküls wider. Dies wird im Folgenden anhand der berechneten Potentialflächen und Absorptionsspektren von FNO (S_2), ClNO (T_1) und CH_3ONO (S_1) erläutert [14]. Die Darstellung der Potentiale erfolgt in Jacobi-Koordinaten (R, r, γ) , in welchen die translatorischen von den inneren Freiheitsgraden der NO-Einheit entkoppelt sind, vgl. Abb. 2.5.

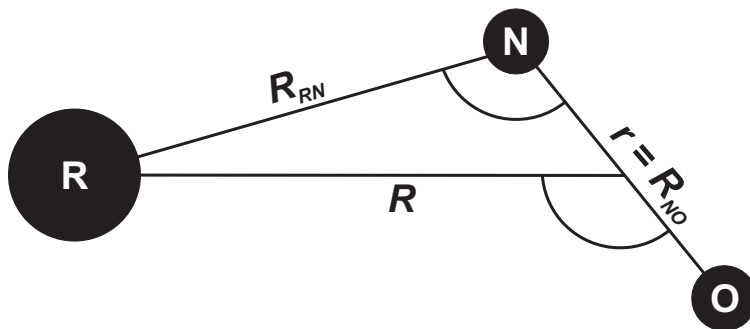


Abb. 2.5: Jacobi-Koordinaten $(R, r$ und $\gamma)$ im Vergleich zu Bindungskoordinaten $(R_{RN}, R_{NO}$ und $\alpha)$. Der Abstand R bezieht sich auf den Schwerpunkt der NO-Bindung.

Die Zeit zwischen Anregung und Bindungsbruch wird im Wesentlichen von der Steigung $\left| \frac{\partial V}{\partial R} \right|$ der angeregten Potentialfläche V am Frank-Condon-Punkt (FC-Punkt) in Richtung der Bindungskordinate R bestimmt. Je steiler die Potentialfläche, umso schneller erfolgt der Bindungsbruch. Wie in Abbildung 2.6 (links) dargestellt, erfolgt der Bindungsbruch im zweiten Singulettzustand von FNO sehr schnell aus einem entlang R stark repulsiven Potential. Es ist daher nicht überraschend, dass die UV-Absorptionsbande breit und strukturlos erscheint. Sie reflektiert hauptsächlich die Steigung der angeregten Potentialfläche in der FC-Umgebung und das Betragsquadrat der Wellenfunktion des elektronischen Grundzustands (Reflexionsprinzip). Falls FNO (S_0) im Schwingungsgrundzustand vorlag, wird letztere in harmonischer Näherung durch eine Gauß-Funktion beschrieben. Das Potential des ersten Triplettzustands von CINO in Abb. 2.6 (Mitte) ist entlang R ebenfalls rein repulsiv, aber im Vergleich zu FNO (S_2) flacher, die Steigung $\left| \frac{\partial V}{\partial R} \right|$ kleiner. Bedingt durch die längere Lebensdauer werden im UV-Absorptionsspektrum Resonanzen sichtbar, welche auf die NO-Streck- (n^*) und

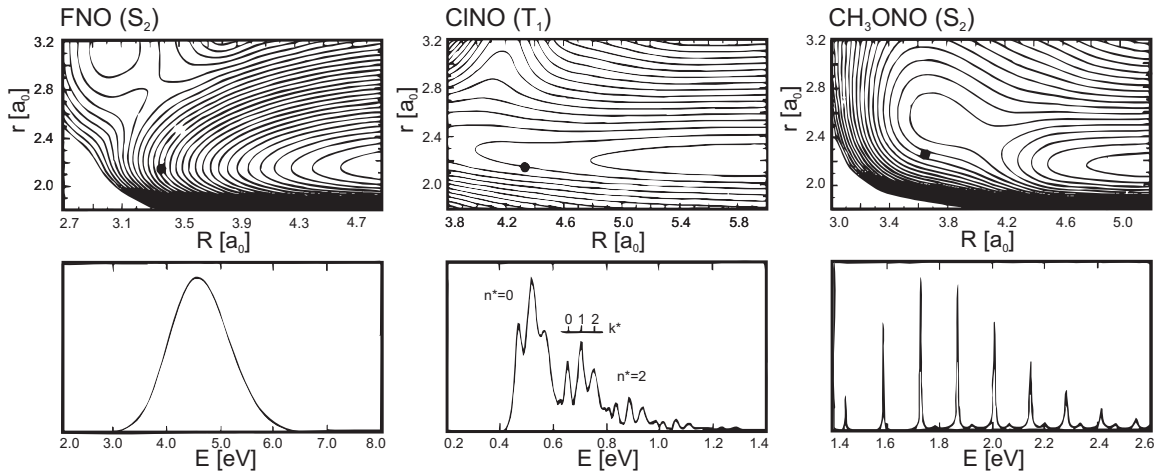


Abb. 2.6: Kontur-Diagramme der angeregten Potentialflächen in Jacobi-Koordinaten R und r von drei RNO-Systemen und die aus den Autokorrelationsfunktionen errechneten Absorptionsspektren. Der Bindungswinkel γ entspricht dem Gleichgewichtswinkel des Grundzustandes. Der Unterschied zwischen zwei Höhenlinien beträgt $\Delta E = 0.25$ eV. Die Markierung in den Potentialflächen zeigt den FC-Punkt. n^* und k^* bezeichnen die Schwingungsmoden der N=O-Streck- und R-NO-Biegeschwingung. Die Graphen wurden aus [14] reproduziert. Für weitere Beispiele und Informationen sowie Details zur Berechnung siehe [3, 14, 23–29].

die ClNO-Biegeschwingung (k^*) zurückzuführen sind. Die homogene Linienbreite der Resonanzen spiegelt die Lebensdauer des angeregten Zustands wider, welche über

$$\tau = \frac{h}{2\pi\Delta E_{fwhm}} \quad (2.29)$$

aus den Halbwertsbreiten ΔE_{fwhm} berechnet werden kann. Als letztes Beispiel zeigt CH_3ONO bei Anregung in den ersten Singulettzustand ein stark strukturiertes Absorptionsspektrum mit sehr schmalen Resonanzen, s. Abb. 2.6 (rechts). Dies ist auf eine Barriere in der Potentialfläche des angeregten Moleküls entlang der Bindungskordinate zurückzuführen. Die damit verbundene Zunahme der Lebensdauer des angeregten Moleküls spiegelt sich in der schmalen homogenen Linienbreite wider, vgl. Gl. (2.29).

3 Experimentelle Grundlagen

Die Ion-Imaging Technik wurde in den 80er Jahren des letzten Jahrhunderts von David W. Chandler und Paul. L. Houston entwickelt. Ihr Ziel war die dreidimensionale Fragmentverteilung einer Photolysereaktion auf einen zweidimensionalen Detektor abzubilden. Damit wurde erstmals eine direkte und simultane Messung der Geschwindigkeits- und Winkelverteilung der Photolysefragmente möglich. 1987 konnten sie ihre Untersuchungen zur Photofragmentierung von Methyljodid veröffentlichen [30]. Die Methode wurde von André T. J. B. Eppink and David H. Parker aufgegriffen und zum Velocity-Map Ion-Imaging Verfahren weiterentwickelt. Durch Einsatz einer speziellen Ionenoptik konnten sie alle Fragmente einer Photolysereaktion mit gleichem Geschwindigkeitsvektor, aber unterschiedlichem Entstehungsort, auf einen Punkt am Detektor abbilden. 1997 veröffentlichten sie Messungen der Sauerstoffradikale aus der Photolyse von molekularem Sauerstoff [31]. Der prinzipielle Messaufbau hat sich seither nicht wesentlich verändert. Allerdings konnte die Ortsauflösung der Imaging Apparaturen durch technische Fortschritte erheblich verbessert werden. Verwendeten z.B. Eppink und Parker noch eine CCD-Kamera mit einer Auflösung von 0.1 MPixel, stehen heute Kameras mit 1 MPixel und mehr zur Verfügung. Eine interessante Abwandlung der konventionellen Velocity-Map Ion-Imaging Technik ist das Slice-Imaging. Bei diesem Verfahren wird nur eine Schnittebene durch das Zentrum der dreidimensionalen Geschwindigkeitsverteilung aufgezeichnet, die mathematische Rekonstruktion aus der zweidimensionalen Projektion entfällt [32–38].

Zur Charakterisierung eines Dissoziationsprozesses können mit der Kombination aus Ion-Imaging und REMPI-Spektroskopie unter anderem folgende Messgrößen einer Photolysereaktion bestimmt werden:

- Orientierung des Übergangsdipolmoments $\vec{\mu}$ im dissoziierenden Molekül
- Geschwindigkeitsverteilung $I(v)$ der Fragmente
- Winkelverteilung $I(\theta)$ der Fragmente
- Zerfallszeit τ_D des angeregten Zustands
- Dissoziationsenergie D_0
- Verteilung der Überschussenergie E_{ex} auf die Fragmente
- Alignment des Drehimpulsvektors \vec{j} der Fragmente

Wird in der Ion-Imaging-Messung statt eines atomaren Fragments ein molekulares Fragment nachgewiesen, ergeben sich aber prinzipielle Probleme. Betrachten wir hierzu den einfachsten Fall, die Photolyse eines dreiatomigen Moleküls ABC . Das atomare Fragment (A) und das molekulare Fragment (BC) entstehen in verschiedenen elektronischen Zuständen, wobei im molekularen Fragment zusätzlich eine Vielzahl von Schwingungs- und Rotationsniveaus besetzt sind. Die Aufteilung der Exzessenergie auf die energetischen Freiheitsgrade beider Photolysefragmente ($E_{kin,A}$, $E_{kin,BC}$, $E_{el,A}$ und $E_{int,BC}$) kann weitgehend aus den Velocity-Map Ion-Images des atomaren Fragments in den jeweiligen elektronischen Zuständen abgeleitet werden. Diese zeigen direkt die Geschwindigkeitsverteilung des atomaren Fragments. Mit Hilfe der Impulserhaltung ergibt sich daraus die Geschwindigkeitsverteilung des molekularen Gegenfragments. Damit ist die Verteilungsfunktion des in die kinetische Energie der Fragmente eingehenden Anteils der Exzessenergie bestimmt. Gemäß dem Energieerhaltungssatz ergibt der zur Exzessenergie verbleibende Anteil die Verteilungsfunktion der inneren Energie des Gegenfragments. Eine direkte Zuordnung auf die einzelnen inneren Freiheitsgrade (elektronische Energie, Schwingung und Rotation) ist jedoch nicht möglich. Hierzu ist eine direkte Messung der Zustandsverteilung des molekularen Fragments notwendig. REMPI-Spektroskopie ist oft die Methode der Wahl, wobei die durch die Fragmentgeschwindigkeit hervorgerufene Dopplerbreite eine vollständige Bestimmung verhindert.

Zudem kann in den REMPI-Spektren keine Unterscheidung bezüglich eventuell auftretender elektronischer Produktkanäle des atomaren Fragments erfolgen. Daher müssen Velocity-Map Ion-Images der molekularen Fragmente für jeden möglichen Produktkanal aufgezeichnet werden. Dieses Vorgehen ist extrem zeitaufwendig. Außerdem überlappen spektral benachbarte Übergänge in den REMPI-Spektren aufgrund ihrer Dopplerbreite häufig. Eine getrennte Aufnahme der zugehörigen Geschwindigkeitsverteilungen ist dann unmöglich. Zur Lösung dieser Probleme wurde im Rahmen dieser Arbeit die 3d-REMPI-Spektroskopie entwickelt. Mit dieser Technik ist es möglich, molekulare Fragmente einer Photolysereaktion in Geschwindigkeits- und Winkelverteilung zustandsselektiv nachzuweisen. Da sich die Technik nur in der Art der Datenaufnahme vom konventionellen Velocity-Map Ion-Imaging unterscheidet, ist sie sehr einfach in jede Imaging Apparatur zu implementieren.

3.1 Kühlung von Molekülen im Überschall-Düsenstrahl

Bei der Ion-Imaging Technik erfolgt die Photolyse der gasförmigen Probenmoleküle innerhalb eines durch adiabatische Expansion erzeugten und senkrecht zum Detektor ausgerichteten Überschall-Düsenstrahls. Die Probenmoleküle erfüllen dadurch drei für die Messungen wesentliche Randbedingungen. Zum Ersten liegen sie isoliert voneinander vor und beeinflussen sich nicht durch gegenseitige Wechselwirkungen. Zum Zweiten ist ihre innere Energie vernachlässigbar. Zum Dritten ist ihre Verteilung der Translationsenergie entlang der Expansionsrichtung sehr schmal. Der warme äußere Bereich des Düsenstrahls wird mit Hilfe eines Skimmers abgetrennt. Dadurch ist gewährleistet, dass die Probenmoleküle nur eine vernachlässigbare Translationsenergie in der Ebene senkrecht zu ihrer Ausbreitungsrichtung aufweisen. Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen der Düsenstrahlexpansion anhand einer kontinuierlich betriebenen Düse kurz erläutert. Weiterführende Darstellungen finden sich z.B. in [39–41].

Vor der Düsenstrahlexpansion wird die Probe in die Gasphase überführt und mit einem Edelgas stark verdünnt (seeded-beam Technik). Wie in Abbildung 3.1 dargestellt, liegt das Gasgemisch zunächst in einem Reservoir mit dem Volumen V_0 bei der

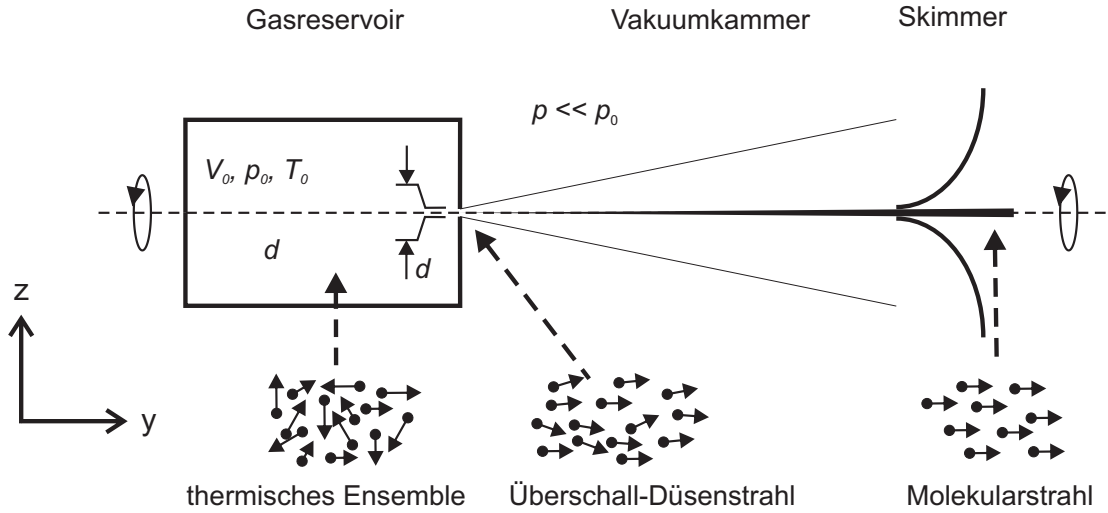


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der Erzeugung eines Molekularstrahls. In einem Gasreservoir herrscht ein Druck p_0 und eine Temperatur T_0 . Durch ein kleines Loch mit Durchmesser d werden Gasteilchen in eine Vakuumkammer expandiert. Ist die mittlere freie Weglänge λ der Teilchen sehr viel kleiner als d , kommt es zur Bildung eines Überschall-Düsenstrahls. Nach Abtrennung des äußeren, wärmeren Bereichs mittels eines Skimmers erhält man einen Molekularstrahl.

Temperatur T_0 und dem Stagnationsdruck p_0 vor. Die Mischung wird durch eine Düse mit Durchmesser d in eine Vakuumkammer mit geringem Druck p ($\approx 10^{-6}$ mbar) expandiert. Der Düsendurchmesser d soll sehr viel größer als die mittlere freie Weglänge λ der Moleküle sein. Nur unter dieser Voraussetzung ist die Zahl der Stöße während der Expansion groß und es kommt zur Bildung eines Überschall-Düsenstrahls. Die Experimente werden am inneren, wenig divergenten Teil des Überschall-Düsenstrahls durchgeführt, welcher auch als kalter Molekularstrahl bezeichnet wird. Dieser wird vom äußeren, divergenten Bereich mit Hilfe eines Skimmers abgetrennt. Da die Expansion sehr schnell abläuft, findet in erster Näherung kein Wärmeaustausch mit der Umgebung statt. Man spricht daher von einer adiabatischen Expansion. Für die Expansion eines Gases der Molmasse M gilt, bei Vernachlässigung der Viskosität und Wärmeleitfähigkeit, folgende Energieerhaltung

$$U_0 + p_0 V_0 + \frac{1}{2} M \bar{v}_{y0}^2 = U + pV + \frac{1}{2} M \bar{v}_y^2. \quad (3.1)$$

Die Summe aus innerer Energie U_0 , Kompressionsenergie $p_0 V_0$ und Strömungsenergie

$\frac{1}{2}M\bar{v}_{y0}^2$ im Reservoir ist gleich der Summe aus innerer Energie U , Kompressionsenergie pV und Strömungsenergie $\frac{1}{2}M\bar{v}_y^2$ in der Vakuumkammer. Bei kleinem Gasfluss durch das Loch kann die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen \bar{v}_{y0} vernachlässigt werden. Der Druck in der Vakuumkammer p kann wegen $p \ll p_0$ ebenfalls gleich Null gesetzt werden. Gleichung 3.1 vereinfacht sich daher zu

$$U_0 + p_0V_0 = U + \frac{1}{2}M\bar{v}_y^2. \quad (3.2)$$

Je mehr Enthalpie $H_0 = U_0 + p_0V_0$ in gerichtete Strömungsenergie $\frac{1}{2}M\bar{v}_y^2$ umgewandelt wird, umso kleiner ist die innere Energie U .

Die seeded-beam Technik wird verwendet, wenn die Probe keinen ausreichenden Dampfdruck (Stagnationsdruck) aufweist oder eine Clusterbildung durch geringe Teilchenzahldichte vermieden werden soll. Die Abkühlung der Probe erfolgt durch Stöße mit den Edelgasatomen. Mit zunehmendem Abstand von der Düse nimmt die Teilchenzahldichte ab. Bei Abständen größer als der fünf- bis zehnfache Düsendurchmesser liegen die Moleküle isoliert und abgekühlt vor. Dabei ist die Kühlung der Translations- und Rotationsfreiheitsgrade aufgrund größerer Wirkungsquerschnitte effizienter als die Kühlung der Schwingungsfreiheitsgrade

$$T_{trans} < T_{rot} < T_{vib}. \quad (3.3)$$

Experimentell hat sich gezeigt, dass die Effizienz der Kühlung mit abnehmender Massendifferenz zwischen Substanz und verwendetem Edelgas zunimmt. Dies kann mit dem „velocity-slip“-Effekt erklärt werden [42–45]. In der Gasmischung bewegen sich Träger- und Probegas, ihren molaren Massen entsprechend, mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Ist der Unterschied in den Molmassen zu groß, reicht die Zahl der Stöße bei der Expansion nicht aus und die Probemoleküle bewegen sich mit stark unterschiedlicher Geschwindigkeit relativ zu den Edelgasatomen. Dies führt zu einer verschlechterten adiabatischen Kühlung. Zur Kühlung schwerer Moleküle ist es also vorteilhaft, schwerere Edelgase zu verwenden. Allerdings nimmt dann die Tendenz der Edelgase zur Bildung von van-der-Waals-Komplexen mit den Probemolekülen zu [42].

Vor der Düsenstrahlexpansion liegen Teilchen der Masse m bei einer Temperatur T_0 vor. Ihre Bewegung ist regellos und die Geschwindigkeitsverteilung $P_s(v_y)$ in Ex-

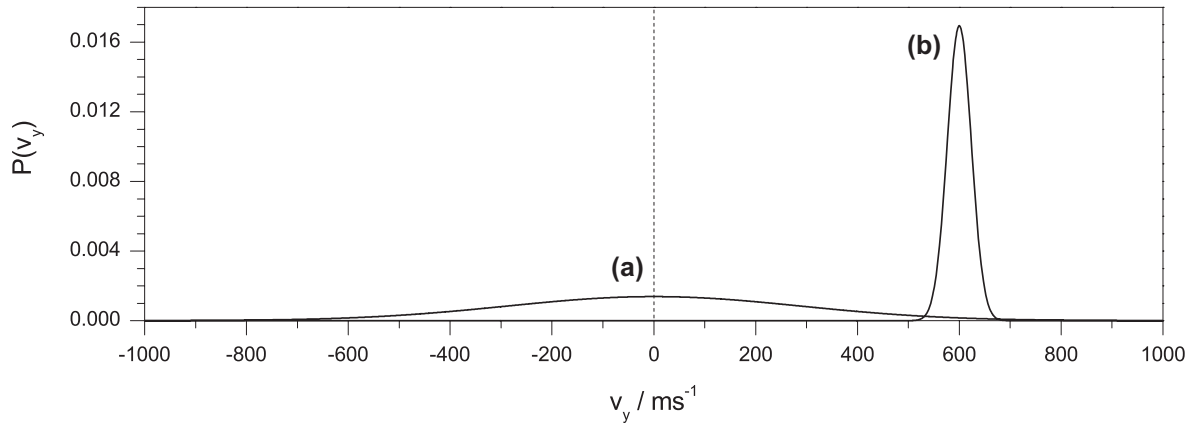


Abb. 3.2: Eindimensionale Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung von NO-Molekülen vor (a) und nach (b) der Düsenstrahlexpansion. Vor der Expansion beträgt die Translationstemperatur 300 K und die mittlere Geschwindigkeit 0 ms^{-1} . Nach der Expansion erniedrigt sich die Translationstemperatur auf 2 K und die mittlere Geschwindigkeit erhöht sich auf 600 ms^{-1} .

pansionsrichtung (y-Koordinate) entspricht einer eindimensionalen Maxwell-Boltzmann Verteilung

$$P_s(v_y) = \left(\frac{m}{2\pi k T_0} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{m v_y^2}{2k T_0} \right). \quad (3.4)$$

Abbildung 3.2 (a) zeigt eine entsprechende Verteilung von NO-Molekülen der Masse $m=4.982 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ bei einer Temperatur von $T_0=300 \text{ K}$. Die Geschwindigkeitsverteilung $P_e(v_y)$ nach der Expansion kann durch die Gleichung

$$P_e(v_y) = \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{m(v_y - \bar{v}_y)^2}{2k T} \right) \quad (3.5)$$

beschrieben werden, mit \bar{v}_y als mittlere Strömungsgeschwindigkeit. Abb. 3.2 (b) zeigt die Geschwindigkeitsverteilung mit einer Translationstemperatur von 2 K und einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit von 600 m s^{-1} . Aufgrund der niedrigeren Temperatur ist die Verteilung wesentlich schmäler als die ursprüngliche Verteilung mit $T_0=300 \text{ K}$.

Bei Temperaturen $T_{rot} < 20 \text{ K}$ werden schwache Bindungen thermodynamisch stabil. Daher können sich bei der Düsenstrahlexpansion van-der-Waals-Komplexe bilden. Die Komplexbildung erfolgt über einen Dreierstoß. Hierbei wird die Bindungsenergie als kinetische Energie des dritten Stoßpartners abgegeben, wobei dieser auch die Düsenwand sein kann.

3.2 Velocity-Map Ion-Imaging

Abbildung 3.3 zeigt den schematischen Aufbau einer Velocity-Map Ion-Imaging Apparatur. Die Probe in Edelgas wird durch eine gepulste Düse in eine Vakuumkammer expandiert. Der entstehende Überschall-Düsenstrahl wird mit Hilfe eines Skimmers kollimiert und es entsteht ein senkrecht zur Detektionsebene gerichteter Molekularstrahl. Der Photolyselaser, dessen Ausbreitungsrichtung parallel zur Detektionsebene liegt, wird durch ein Eintrittsfenster mit Hilfe einer Linse auf den Molekularstrahl fokussiert. Die Ionisation der Photolyseprodukte erfolgt durch einen, zum Photolyselaser parallel ausgerichteten, zweiten Laser. Die Ionen werden durch die zum Molekularstrahl rotationssymmetrischen Elektroden in Richtung Detektor beschleunigt. Dieser besteht aus einem Doppel-MCP zur Verstärkung und einem Phosphorschirm zur Visualisierung der Signale. Jedes auftreffende Ion erzeugt einen Leuchtfleck auf dem Phosphorschirm. Die Leuchtflecke werden von einer CCD-Kamera aufgezeichnet und an einen PC übertragen.

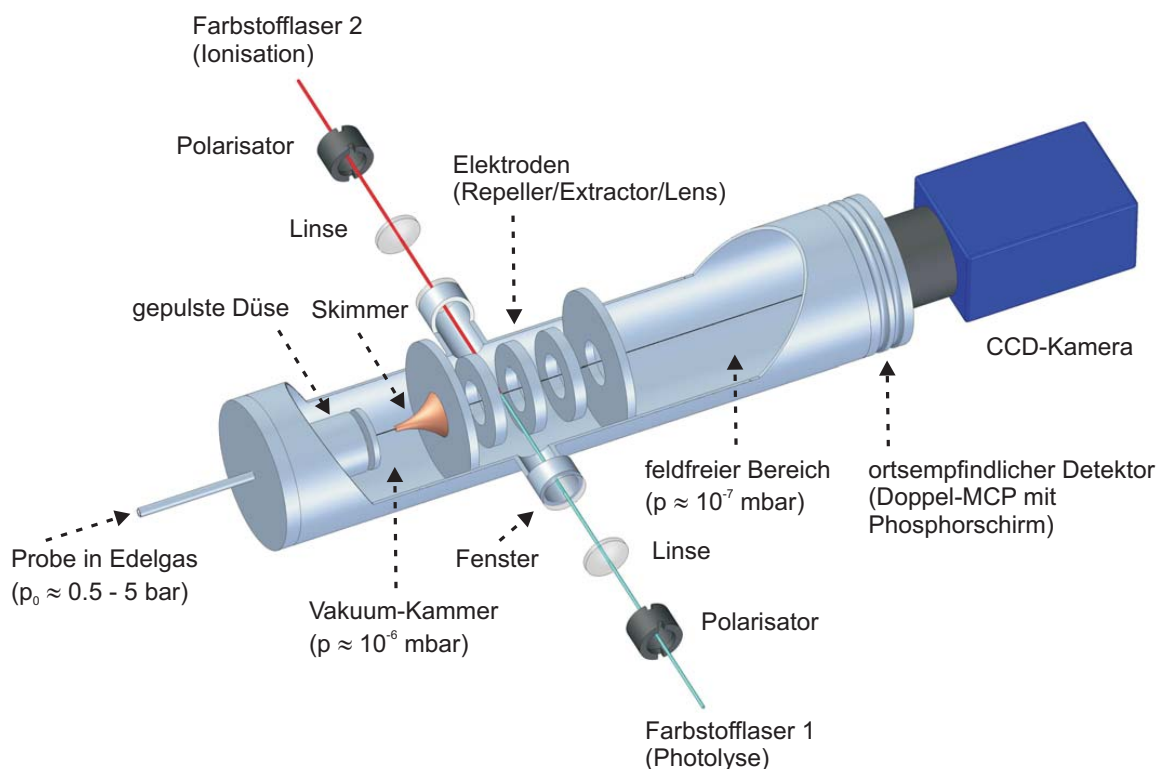


Abb. 3.3: Schematischer Aufbau einer Velocity-Map Ion-Imaging Apparatur.

Abbildung 3.4 zeigt in vier Teilschritten den schematischen Ablauf einer Ion-Imaging Messung:

1. Photolyse der Probemoleküle
2. Ionisation der Photolysefragmente
3. Abbildung der Ionen auf den zweidimensionalen Detektor
4. Rekonstruktion der dreidimensionalen Fragmentverteilung

Im Folgendem werden die Schritte näher erläutert. Für weitere Informationen siehe z.B. [4, 15, 46, 47].

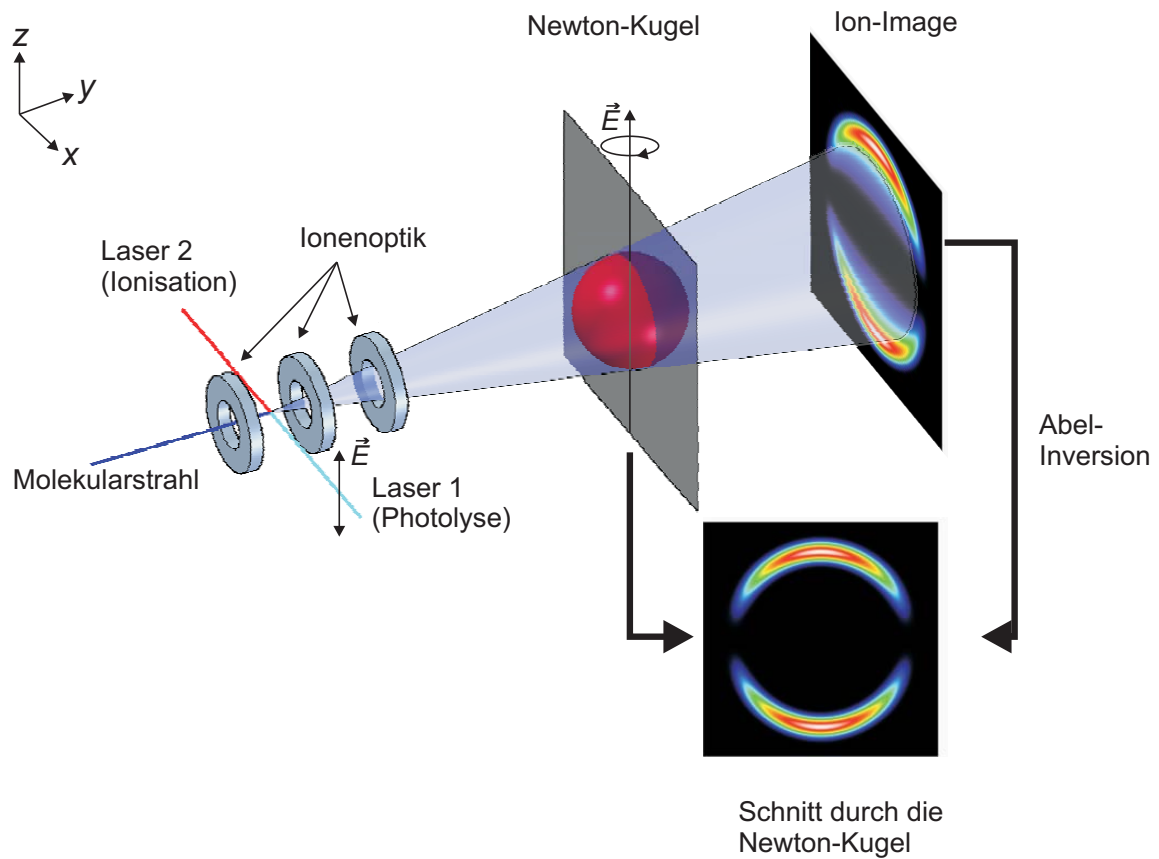


Abb. 3.4: Schematischer Ablauf einer Ion-Imaging Messung. Nach Photolyse der Probemoleküle mit Hilfe eines linear polarisierten Lasers werden die Fragmente mittels eines zweiten Lasers ionisiert. Die Abbildung der Ionen auf den ortsempfindlichen Detektor erfolgt durch eine Ionenoptik. Aus dem am Detektor entstehenden Ion-Image kann mit Hilfe der Abel-Inversion ein Schnitt durch die dreidimensionale Fragmentverteilung rekonstruiert werden.

Die **Photolyse** wird mit einem linear polarisierten Lasers durchgeführt. Die Translationstemperatur der Ausgangsmoleküle in Richtung Detektor beträgt typischerweise 1-2 K [48]. Die Rotationstemperatur beträgt etwa 15 K. Die dadurch bedingte Besetzungsverteilung der Rotationszustände im Ausgangsmolekül limitiert häufig die Auflösung der Messung [49]. Im Gegensatz dazu können verschiedene Schwingungszustände im Ausgangsmolekül in den Ion-Images separiert werden [50]. Die Polarisationsrichtung des Photolyselasers ist senkrecht zum Molekularstrahl und parallel zur Detektionsebene ausgerichtet. Daher kann bei schnellen Zerfallsprozessen eine anisotrope Fragmentverteilung beobachtet werden, vgl. Abschnitt 2.2.1. Der Laser ist durch eine sphärische Linse auf den Molekularstrahl fokussiert. Eine zu hohe Laserenergie kann eine Sättigung des elektronischen Übergangs bewirken und eine eventuell vorhandene Anisotropie vermindern. Eine hohe Pulsenergie erhöht ebenso die Wahrscheinlichkeit der Absorption mehrerer Photonen. Da dies neue Produktkanäle zur Folge hat, wird die Interpretation der Ion-Images stark erschwert. Die **Ionisation** der Photolyseprodukte erfolgt zustandsselektiv über einen REMPI-Prozess mit Hilfe eines zweiten Lasers. Dieser ist parallel zum Photolyselaser ausgerichtet. Die Polarisationsrichtung wird zur Messung von Alignment-Effekten parallel oder senkrecht zur Polarisationsrichtung des Photolyselasers eingestellt. Die Ionisation stellt in der Praxis häufig den limitierenden Faktor der Qualität der Ion-Images dar. Werden zu viele Ionen auf zu kleinem Raum erzeugt, bedingt die Coulombabstoßung eine Verbreiterung der Produktverteilung [51]. Erfolgt die Ionisation kurze Zeit nach der Photolyse, d.h. bei größerer räumlicher Ausdehnung der Newtonkugel (3d-Geschwindigkeitsverteilung der Photolysefragmente im Schwerpunktsystem) und damit kleinerer Fragmentdichte, kann dieser Effekt verringert werden. Ist die Ausdehnung jedoch zu groß, wird nur noch ein Teilbereich der Newtonkugel ionisiert. Man kann dies verhindern, indem der Laser weniger stark fokussiert wird. Die Beschränkung der Ionendichte betrifft alle erzeugten Ionen, nicht nur die am Detektor massenselektiv nachgewiesenen. Wird bei der Datenerfassung das Event-Count Verfahren (s.u.) verwendet, kann eine zu hohe Ionendichte zu überlagerten Ereignissen am Detektor führen, was ebenfalls zu falschen Produktverteilungen führt. Die Ionisation stellt einen Photolyseprozess dar, wobei das Teilchen in ein Ion und ein Elektron

gespalten wird. Der Photoelektronenrückstoß induziert eine kleine, aber für leichte Fragmente signifikante Änderung der Geschwindigkeitsverteilung, siehe Tab. A.1 im Anhang. Die Ionisation der Photolysefragmente erfolgt über resonante Zwischenzustände. Damit ist die Ionisationswellenlänge von der Geschwindigkeit der Fragmente abhängig und für die Aufnahme von Velocity-Map Ion-Images muss das Dopplerprofil spektral abgefahren werden. Die **Abbildung der Ionen auf den zweidimensionalen Detektor** erfolgt mit Hilfe einer Ionenoptik. Diese besteht aus drei rotationssymmetrischen Elektroden mit spezieller Geometrie. Aufgrund dieser Geometrie werden Ionen mit gleichem Geschwindigkeitsvektor \vec{v} , unabhängig von ihrem Entstehungsort, auf den selben Punkt am Detektor abgebildet. Damit wird die Ortsunschärfe aufgrund des endlichen Überlappvolumens von Photolyselaser und Molekularstrahl minimiert (Velocity-Map Ion-Imaging). Teilchen mit unterschiedlicher Masse treffen am Detektor zu verschiedenen Zeiten auf. Daher kann durch zeitlich genaues Aktivieren und Deaktivieren der Detektionseinheit eine massenselektive Aufnahme erfolgen. Die Detektionseinheit besteht aus der Kombination zweier Multichannelplates (MCP) und eines daran gekoppelten Phosphorschirms. Jedes auftreffende Ion erzeugt am Doppel-MCP eine Kaskade von Elektronen, welche ihrerseits einen Leuchtfleck am Phosphorschirm bewirken. Der Phosphorschirm wird mittels einer Optik auf den Sensor einer CCD-Kamera abgebildet. Dieser wird nach einer bestimmten Anzahl von Messzyklen ausgelesen und das Bild an einen PC übertragen. Die Summe mehrerer Tausend dieser Bilder ergibt das Ion-Image. Jeder Leuchtfleck am Phosphorschirm belichtet mehrere Pixel des CCD-Sensors. Beim Event-Count Verfahren werden nicht die Intensitäten der Leuchtflecke aufsummiert, sondern deren Schwerpunkte und als einzelne Ionen gezählt, unabhängig von der Intensität. Dadurch kann eine Verbesserung der Ortsauflösung erreicht werden [52]. Erst die Bestimmung der Koordinaten der Leuchtflecke ermöglicht die Aufnahme von 3d-REMPI-Spektren. Die mathematische **Rekonstruktion der dreidimensionalen Fragmentverteilung** aus der zweidimensionalen Projektion kann, da eine Zylindersymmetrie um den elektrischen Feldvektor \vec{E} des Photolyselasers vorliegt, mit Hilfe der Abel-Inversion erfolgen. Hierbei erhält man einen zweidimensionalen Schnitt durch die Fragmentverteilung entlang der Symmetrieachse. In diesem Schnitt ist der Radi-

us proportional dem Betrag der Geschwindigkeit. Die Proportionalitätskonstante ist gerätespezifisch und kann durch Photolyse einer Probensubstanz mit atomarem Gegenfragment und bekannter Dissoziationsenergie wie NO_2 oder O_2 bestimmt werden. Aus dem Schnitt ergibt sich die Geschwindigkeits- und Winkelverteilung der Fragmente.

3.3 REMPI-Spektroskopie

Die molekularen Fragmente einer Photolysereaktion entstehen in verschiedenen rovibronischen Zuständen. Werden die Fragmente unselektiv ionisiert, führt dies aufgrund der Energieerhaltung zu überlagerten Produktverteilungen am Detektor der Velocity-Map Ion-Imaging Apparatur. Die Analyse einer Photolysereaktion wird dadurch stark erschwert, wenn nicht sogar unmöglich. Mit Hilfe der resonanten Mehrphotonen-Ionisation (REMPI: **R**esonance **E**nhanced **M**ultiphoton **I**onisation) in Abb. 3.5 (a) wird ein Atom bzw. Molekül durch Absorption von einem oder mehreren Photonen in einen Zwischenzustand angeregt. Aus diesem Zustand erfolgt im Anschluss die Überführung ins Ionisationskontinuum. Die Ionisation kann nur erfolgen, wenn der Unterschied der am REMPI-Prozess beteiligten Energieniveaus der Energie der absorbierten Photonen entspricht. Durch Einstellen einer bestimmten Wellenlänge des Lasers können daher gezielt Fragmente einer bestimmten inneren Energie ionisiert und mit Hilfe eines Ionendetektors nachgewiesen werden. Wie in Abb. 3.5 (b) gezeigt, wird eine resonante Mehrphotonen-Ionisation mit $x + y$ REMPI bezeichnet. Die Platzhalter x und y bezeichnen jeweils die Zahl der Photonen die zum Erreichen des Zwischenzustands und von dort ins Ionisationskontinuum nötig sind.

Wird die Energie des Ionisationslasers kontinuierlich verändert und die Ionenintensität aufgezeichnet, kann mit der Ion-Imaging Apparatur ein REMPI-Spektrum aufgenommen werden. Die Intensitäten der Übergänge spiegeln darin die Besetzung der inneren Freiheitsgrade der untersuchten Photolysefragmente wider. Entsprechend der räumlichen Geschwindigkeitsverteilung der Photolysefragmente bedingt die Dopplerverschiebung die spektrale Linienform. Bewegt sich ein Teilchen mit der Geschwindigkeit \vec{v} gegen eine Lichtwelle mit dem Wellenvektor \vec{K} und der Kreisfrequenz ω_L , so ist die

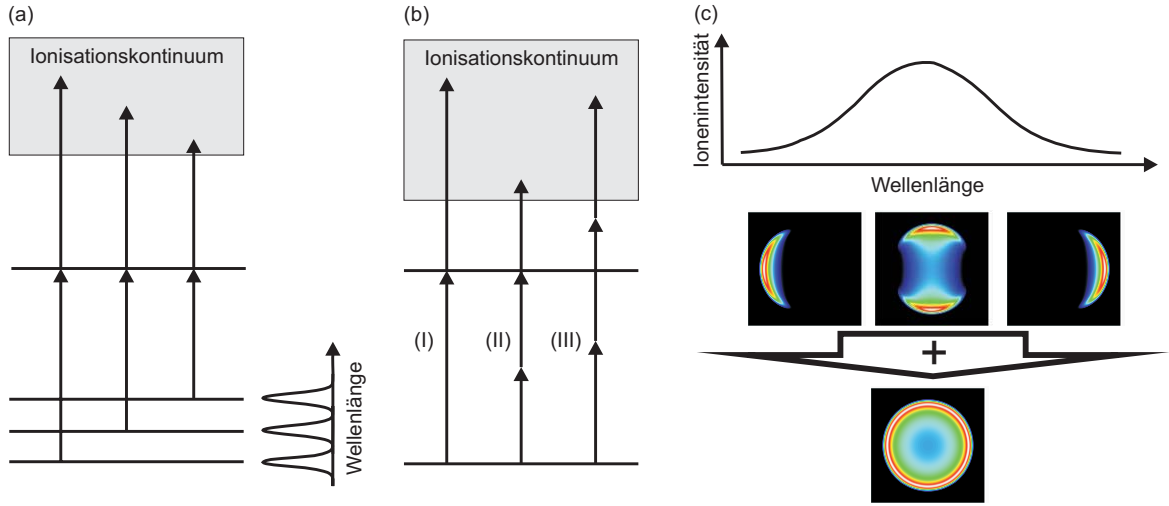


Abb. 3.5: (a) Schematische Darstellung einer zustandsselektiven Zweiphotonen-Ionisation. Die Ionisation kann nur erfolgen, wenn der Unterschied der beteiligten Niveaus der Energie des absorbierten Photons entspricht. (b) Darstellung verschiedener Mehrphotonen-Ionisationsprozesse: (I) 1+1 REMPI, (II) 2+1 REMPI, (III) Dreiphotonen-Ionisation ohne resonanten Zwischenzustand. (c) Auswirkung der Dopplerverschiebung bei resonanter Mehrphotonen-Ionisation auf die Aufnahme eines Ion-Images mit isotroper Fragmentverteilung.

Absorptionsfrequenz verschoben. Die Frequenz ω_L im Laborsystem erscheint als

$$\omega' = \omega_L - \vec{K} \cdot \vec{v} \quad (3.6)$$

im System des bewegten Moleküls. Das Molekül absorbiert genau dann auf seiner Eigenfrequenz ω_0 , wenn $\omega' = \omega_0$, d.h. wenn die im Laborsystem gemessene Lichtfrequenz ω_L die Bedingung

$$\omega_L = \omega_0 + \vec{K} \cdot \vec{v} \quad (3.7)$$

erfüllt. Wie in Abbildung 3.4 dargestellt, liegt \vec{K} parallel zur x -Achse des Laborsystems. Daher gilt

$$\vec{K} \cdot \vec{v} = \frac{\omega_L v_x}{c} \quad (3.8)$$

und für die geschwindigkeitsabhängige Ionisationswellenlänge kann

$$\lambda_L(v_x) = \lambda_0 \left[1 - \frac{v_x}{c} \right] \text{ mit } \lambda_0 = \lambda_L(v_x = 0) \quad (3.9)$$

geschrieben werden. Theoretisch kann aus einem REMPI-Spektrum nicht nur die Besetzung der inneren Freiheitsgrade des untersuchten Photolysefragments ermittelt werden, sondern anhand des Dopplerprofils der Übergänge ebenfalls die Geschwindigkeitskomponente parallel zur Ausbreitungsrichtung des Lasers. Da in den Spektren meist mehrere Übergänge überlagert vorliegen und das Gegenfragment in unterschiedlichen energetischen Zuständen entstehen kann, ist diese Art der Analyse aber schon bei dreiatomigen Ausgangsmolekülen nicht mehr praktikabel. Hier kommt die Velocity-Map Ion-Imaging Technik zum Einsatz, mit welcher die Geschwindigkeitsverteilung direkt aufgezeichnet wird. Wie in Abb. 3.5 (c) dargestellt, muss hierzu während der Aufnahme das Dopplerprofil des betrachteten Übergangs spektral abgefahren werden. Weitere Informationen zur REMPI-Spektroskopie finden sich z.B. in [39, 53].

3.4 3d-REMPI-Spektroskopie

Im Folgenden sollen die theoretischen Grundlagen der 3d-REMPI-Spektroskopie erläutert werden. Ergänzend werden in Kapitel 5.3 die Auswertung der 3d-REMPI-Spektren und in Kapitel 7.4 die Vorteile des neuen Messverfahrens anhand des Spektrums der NO-Fragmente aus der UV-Photolyse von NO_2 diskutiert.

Der Grundgedanke der 3d-REMPI-Spektroskopie ist die zustandsselektive Messung der Geschwindigkeitsverteilung molekularer Photolysefragmente. Realisiert wird dies durch die Kombination der Messung der Geschwindigkeitsverteilung ähnlich wie bei der Velocity-Map Ion-Imaging Technik mit zusätzlicher Wellenlängeninformation des resonanten Ionisationsprozesses wie bei der REMPI-Spektroskopie. Die Projektion $I(R, \alpha, \lambda)$ der Ionen auf den zweidimensionalen Detektor des Velocity-Map Ion-Imaging Aufbaus ist eine Funktion von drei Variablen. R und α sind die Polarkoordinaten der auftretenden Ionen in der Detektorebene. Diese korrelieren mit den Geschwindigkeitskomponenten v_x (senkrecht) und v_z (parallel) zur Polarisationsrichtung des Photolyselasers. Die y -Achse ist orthogonal zum Detektor. Die dritte Variable λ ist die Wellenlänge des Ionisationslasers. Wie in Abbildung 3.4 dargestellt, ist die Ausbreitungsrichtung des Lasers entlang der x -Achse des Detektors. Auf Grund der Dopplerverschiebung

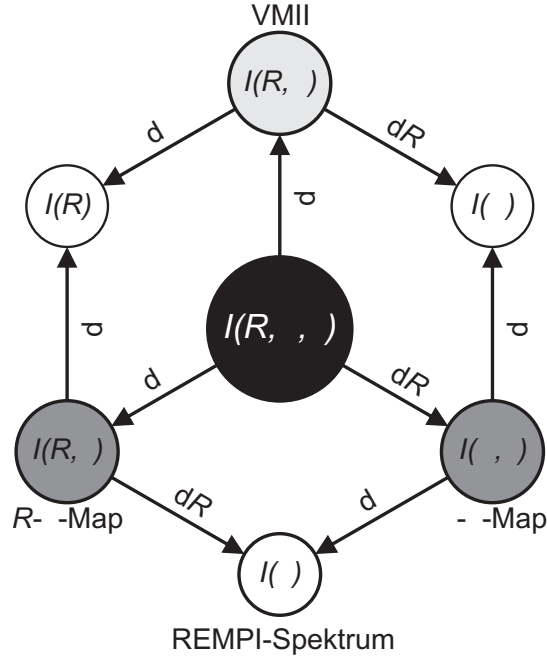


Abb. 3.6: Mathematischer Zusammenhang zwischen 3d-REMPI-Spektrum $I(R, \alpha, \lambda)$, Velocity-Map Ion-Image $I(R, \alpha)$, R - λ -Map $I(R, \lambda)$, α - λ -Map $I(\alpha, \lambda)$ und REMPI-Spektrum $I(\lambda)$.

ionisiert ein Laser mit vernachlässigbarer spektraler Linienbreite bei einer bestimmten Wellenlänge nur diejenigen Teilchen der Fragmentverteilung, für welche Gleichung (3.9) erfüllt ist. Die Ionisationswellenlänge λ eines Übergangs im REMPI-Spektrum korreliert daher direkt mit v_x der Fragmentverteilung und damit mit der x -Achse des Detektors. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 3.7 anhand der roten Linien wiedergegeben. Wie in Abbildung 3.6 dargestellt, wird das Velocity-Map $I(R, \alpha)$ durch Integration von $I(R, \alpha, \lambda)$ über die Dopplerbreite des REMPI-Übergangs aufgezeichnet

$$I(R, \alpha) = \int_{\lambda_r}^{\lambda_b} I(\lambda, R, \alpha) d\lambda. \quad (3.10)$$

Im Gegensatz dazu werden bei der 3d-REMPI-Spektroskopie die Polarkoordinaten (R, α) der gemessenen Ionen mit der zusätzlichen Information der Wellenlänge des Ionisationslasers registriert. Dargestellt wird das Messergebnis als Signalintensität bezüglich Wellenlänge und radialer Position R , die der in die Detektionsebene projizierten Ge-

schwindigkeit v_{\parallel} entspricht, und bezüglich Wellenlänge und Polarwinkel α

$$I(R, \lambda) = \int_0^{2\pi} I(R, \alpha, \lambda) d\alpha \quad (3.11)$$

$$I(\alpha, \lambda) = \int_0^{\infty} I(R, \alpha, \lambda) dR. \quad (3.12)$$

Im oberen Teil von Abbildung 3.7 sind drei Velocity-Maps mit unterschiedlicher Anisotropie in der Fragmentverteilung simuliert (parallel: $\beta = 2$, isotrop: $\beta = 0$ und senkrecht: $\beta = -1$ bezüglich der vertikalen Polarisationsachse des Photolyselasers). Die R - λ -Maps (links) und α - λ -Maps (rechts) sind darunter dargestellt. Die roten Linien im ersten Beispiel zeigen die λ - x -Korrelation: $I(R, \lambda)$ und $I(\alpha, \lambda)$ ergeben sich für einen Übergang im REMPI-Spektrum durch Koordinatentransformation in $I(R, x)$ und $I(\alpha, x)$ aus $I(R, \alpha)$. Eine endliche Linienbreite des Lasers kann durch anschließende Faltung mit der Linienform berücksichtigt werden. Die Summe über alle Spalten des R - λ -Maps oder α - λ -Maps liefert jeweils das Signal des REMPI-Spektrums $I(\lambda)$. Die Summe über alle Spalten des Ion-Images zeigt die ideale Linienform, d.h. ohne spektrale Linienbreite des Ionisationslasers. Nur wenn die Linienbreite bezüglich der Dopplerbreite vernachlässigbar ist, sind die Summen über alle Spalten der drei Darstellungen $I(R, \alpha)$, $I(R, \lambda)$, und $I(\alpha, \lambda)$ identisch. Im Umkehrschluss kann aus einem aufgezeichneten Ion-Image und dem zugehörigen R - λ -Map bzw. α - λ -Map die spektrale Linienbreite des Lasers extrahiert werden. Die normierte Radialverteilung $I_N(R)$ und die normierte Winkelverteilung $I_N(\alpha)$ der projizierten Fragmentverteilung ergeben sich aus $I(R, \alpha)$ oder direkt aus den dopplerverbreiterten Übergängen

$$I_N(R) = \frac{\int_{\lambda_r}^{\lambda_b} I(R, \lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} \int_{\lambda_r}^{\lambda_b} I(R, \lambda) dR d\lambda} = \frac{\int_0^{2\pi} I(R, \alpha) d\alpha}{\int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} I(R, \alpha) dR d\alpha} \quad (3.13)$$

$$I_N(\alpha) = \frac{\int_{\lambda_r}^{\lambda_b} I(\alpha, \lambda) d\lambda}{\int_0^{2\pi} \int_{\lambda_r}^{\lambda_b} I(\alpha, \lambda) d\alpha d\lambda} = \frac{\int_0^{\infty} I(R, \alpha) dR}{\int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} I(R, \alpha) dR d\alpha}. \quad (3.14)$$

An dieser Stelle wird explizit auf den Unterschied zwischen α und Θ hingewiesen. α bezeichnet den Polarwinkel der Polarkoordinaten der Ereignisse im Ion-Image mit $\alpha = 0$ in Richtung \vec{k} also der x-Achse ($0 \leq \alpha \leq 2\pi$). Θ bezeichnet den Polarwinkel der

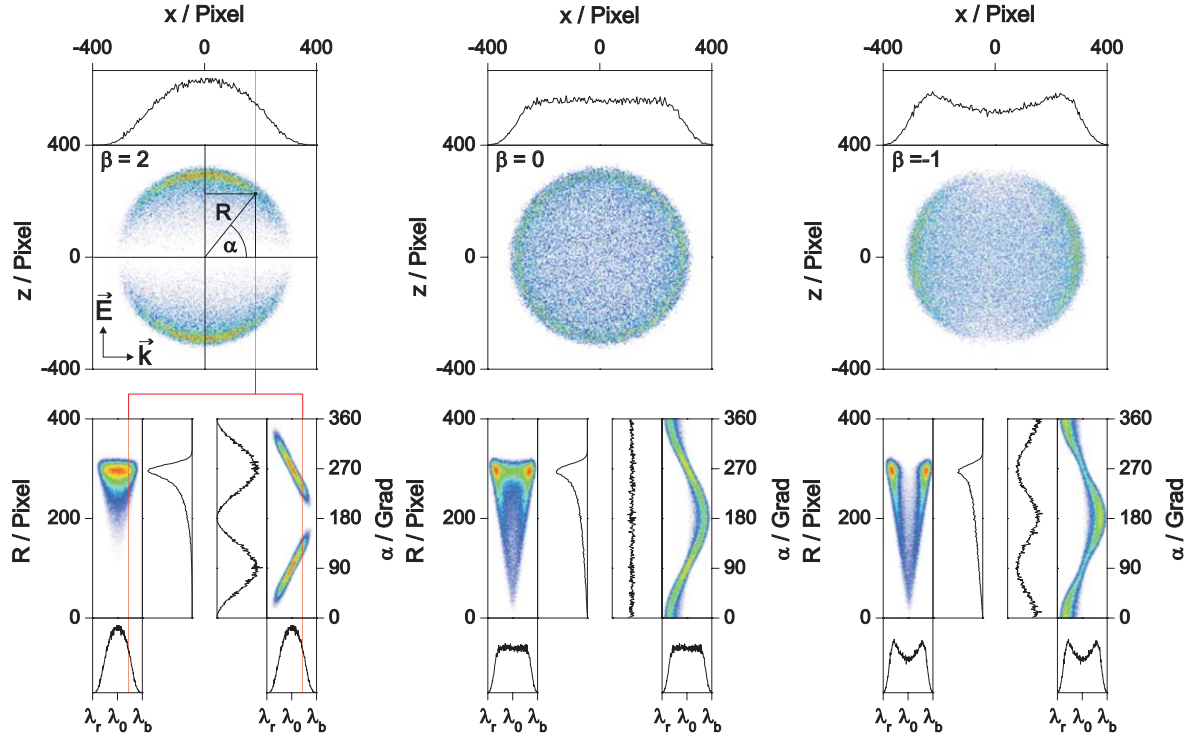


Abb. 3.7: Obere Zeile: Simulierte Velocity-Map Ion-Images einer photochemischen Dissoziation mit paralleler ($\beta = 2$), isotroper ($\beta = 0$) und senkrechter ($\beta = -1$) Fragmentverteilung bezüglich der vertikalen Polarisationsachse des Photolyselasers. Untere Zeile: Die zugehörigen R - λ -Maps (links) und α - λ -Maps (rechts). Zusätzlich dargestellt sind die horizontalen und vertikalen Integrale (schwarze Linien).

zylindersymmetrischen Geschwindigkeitsverteilung $F(v, \Theta)$ mit $\Theta = 0$ in Richtung \vec{E} bzw. der z -Achse ($0 \leq \Theta \leq \pi$).

Die drei Darstellungen $I(R, \alpha)$, $I(R, \lambda)$ und $I(\alpha, \lambda)$ beinhalten aufgrund der Verschränkung der drei Variablen R , α , und λ identische Informationen. Wenn, wie in Abbildung 3.8 simuliert, der Ionisationslaser spektral über mehrere Übergänge abgestimmt wird, erscheinen im R - λ -Map bzw. α - λ -Map die einzelnen Übergänge getrennt voneinander. Im Gegensatz dazu sind die Übergänge im Ion-Image $I(R, \alpha)$ überlagert. Aus den Simulationen in Abb. 3.7 und 3.8 ist ersichtlich, dass die Form eines Übergangs im R - λ -Map bzw. α - λ -Map sowohl die Geschwindigkeits- als auch die Winkelverteilung widerspiegelt. Jeder Übergang kann dementsprechend mit Hilfe einer globalen Fit-Routine analysiert werden, siehe Abschnitt 5.3. Da der Radius R eines auftretenden Ions nicht seine Geschwindigkeit, sondern die Geschwindigkeitskomponente parallel

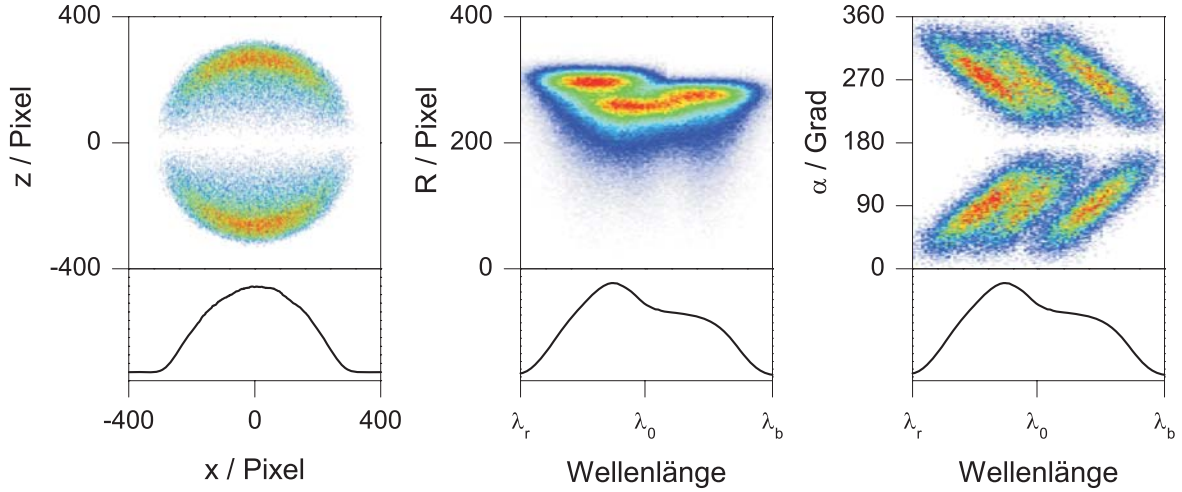


Abb. 3.8: Simuliertes Velocity-Map Ion-Image (links), R - λ -Map (Mitte) und α - λ -Map (rechts) von drei überlagerten parallelen Fragmentverteilungen unterschiedlicher mittlerer Geschwindigkeit. Zusätzlich dargestellt sind die Dopplerprofile (schwarze Linien).

zum Detektor widerspiegelt, erfordert die Analyse von $I(R, \lambda)$ und $I(\alpha, \lambda)$ bezüglich der Geschwindigkeits- und Winkelverteilung $I(v)$ und $I(\Theta)$ eine inverse Transformation ähnlich der Abel-Inversion zur Analyse von $I(R, \alpha)$.

Die Ionen werden bei der Aufnahme von Ion-Images auf der gesamten Fläche des Detektors verteilt aufgezeichnet. Im Gegensatz dazu werden sie im $I(R, \lambda)$ -Map oder $I(\alpha, \lambda)$ -Map auf eine sehr viel kleinere Fläche zusammengefasst. Die dadurch bedingte hohe Brillanz bewirkt, dass sich die Messzeit nicht von der eines konventionellen REMPI-Spektrums unterscheidet. Die Ion-Maps, das R - λ -Map und α - λ -Map, beinhalten alle Informationen, welche bei konventioneller Datenaufnahme erst aus allen Ion-Images der Übergänge im aufgezeichneten Spektralbereich erhalten werden. Mehr noch, auch Fragmentverteilungen, welche aufgrund ihrer spektralen Überlagerung weder im konventionellen REMPI-Spektrum noch im Ion-Image unabhängig voneinander aufgezeichnet werden können, werden im R - λ -Map und α - λ -Map unterschieden, vgl. Abb. 3.8. Bei der Aufnahme der Ion-Maps spielt die spektrale Bandbreite des verwendeten Ionisationslasers eine Rolle. Nimmt diese zu, reagieren die Übergänge im $I(R, \lambda)$ -Map weniger empfindlich auf die Anisotropie, wohingegen sie im $I(\alpha, \lambda)$ -Map weniger empfindlich bezüglich der Geschwindigkeit (Radius) ansprechen.

Die 3d-REMPI-Spektroskopie erfordert lediglich eine Modifikation in der Datenaufnahme, weswegen sie sehr einfach in jedes Ion-Imaging Experiment implementiert werden kann, auch in die Slicing-Techniken [32–38]. Auf dem Detektor wird dann nicht die Projektion $I(R, \alpha, \lambda)$, sondern ein Schnitt entlang der Symmetrieachse $F(v, \gamma, \lambda)$, der um den Feldvektor \vec{E} zylindersymmetrischen Geschwindigkeitsverteilung registriert. Das R - λ -Map ändert sich zum v - λ -Map und das α - λ -Map zum γ - λ -Map. Abbildung 3.9 zeigt hierzu die Schnitte der simulierten Fragmentverteilungen, deren Projektionen in Abbildung 3.7 dargestellt sind. Aus dem v - λ -Map und dem γ - λ -Map kann direkt die Geschwindigkeitsverteilung $I(v)$ und die Winkelverteilung $I(\gamma)$ berechnet werden; somit entfällt die Abel-Inversion. Die Geschwindigkeitsverteilung ergibt sich durch Integration

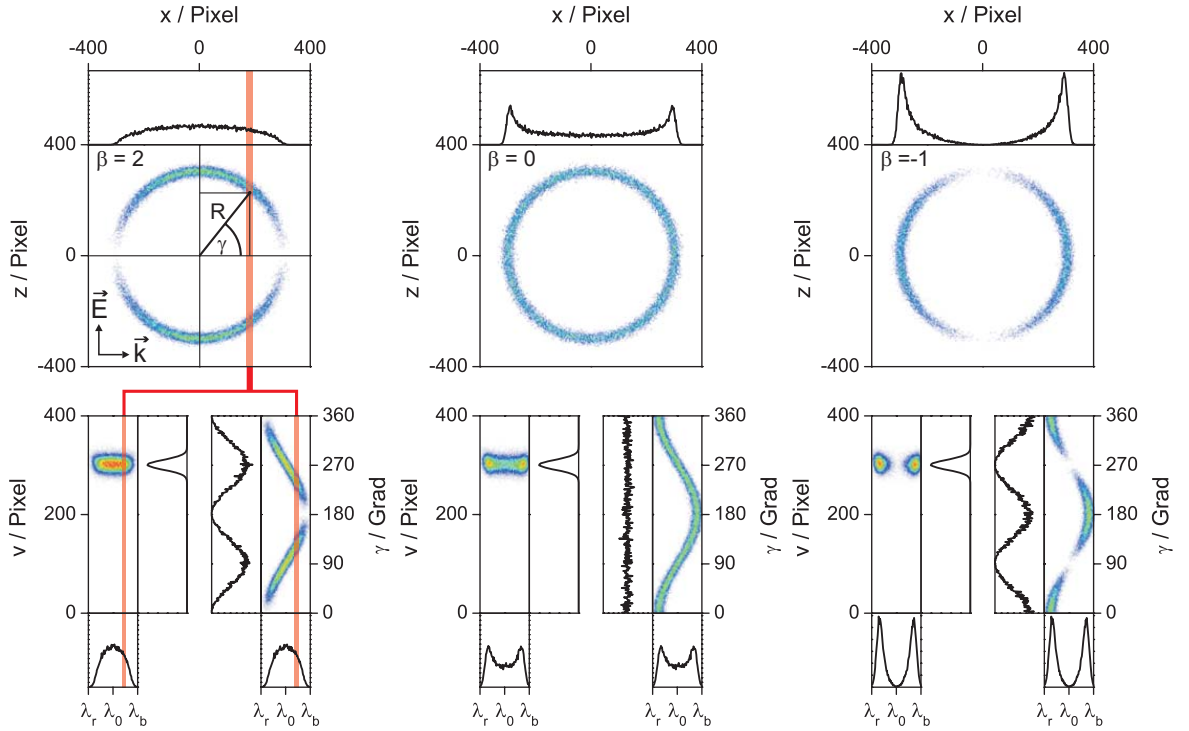


Abb. 3.9: Oben: Schnitte durch die simulierten Fragmentverteilungen deren Projektionen in Abb. 3.7 gezeigt sind. Unten: Die zugehörigen v - λ -Maps (links) und γ - λ -Maps (rechts). Zusätzlich dargestellt sind die horizontalen und vertikalen Integrale (schwarze Linien).

über das Dopplerprofil von $I(v, \lambda)$ und anschließende Wichtung mit v

$$I(v) = \frac{\int_{\lambda_r}^{\lambda_b} v I(v, \lambda) d\lambda}{\int_0^\infty \int_{\lambda_r}^{\lambda_b} v I(v, \lambda) dv d\lambda}. \quad (3.15)$$

Die Winkelverteilung errechnet sich aus $I(\gamma, \lambda)$

$$I(\gamma) = \frac{\int_{\lambda_r}^{\lambda_b} I(\gamma, \lambda) d\lambda}{\int_0^\infty \int_{\lambda_r}^{\lambda_b} I(\gamma, \lambda) d\gamma d\lambda}. \quad (3.16)$$

Die jeweilige Division durch die Gesamtfläche dient der Normierung der Funktionen. Die Winkelverteilung $I(\gamma)$ entspricht der Winkelverteilung $I(\Theta)$. Jedoch muss beachtet werden, dass Θ und γ unterschiedliche Definitionsbereiche und Ursprünge besitzen ($0 \leq \Theta \leq \pi$, $0 \leq \gamma \leq 2\pi$). Anstelle des γ - λ -Maps kann auch direkt das Θ - λ -Map aufgezogen werden. Abb. 3.10 zeigt die simulierten Schnitte durch die Fragmentverteilung aus Abb. 3.8. Hier entfällt der „Schweif“ im v - λ -Map, welcher sich im R - λ -Map bis $R = 0$ erstreckt. Dies bedingt eine bessere Separation der einzelnen Verteilungen.

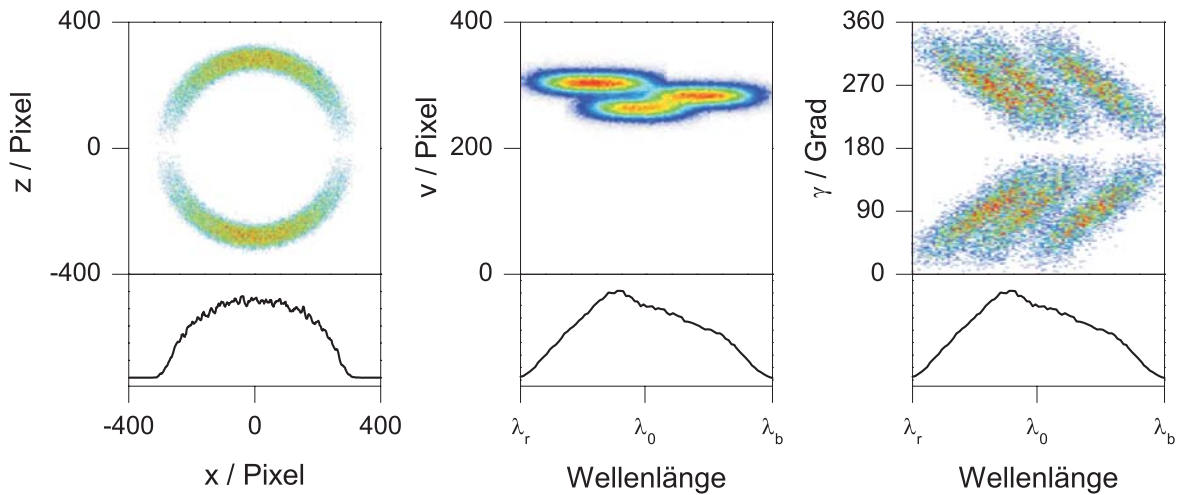


Abb. 3.10: Das simulierte Slice Velocity-Map Ion-Image (links), v - λ -Map (Mitte) und γ - λ -Map (rechts) der in Abbildung 3.8 dargestellten projizierten Fragmentverteilungen. Darunter dargestellt sind die Integrale über das Dopplerprofil (schwarze Linien).

3.5 Partielle Absorptionsquerschnitte

Ein UV-Absorptionsspektrum zeigt den totalen Absorptionsquerschnitt $\sigma_{tot}(\lambda)$ eines Moleküls. Dieser bezeichnet die Fähigkeit Licht einer bestimmten Wellenlänge λ zu absorbieren. Bei photolyseaktiven Molekülen kann $\sigma_{tot}(\lambda)$ als Summe partieller Absorptionsquerschnitte $\sigma(\lambda, \Gamma, v, j)$ angesehen werden. Diese bezeichnen die Fähigkeit Licht der Wellenlänge λ zu absorbieren und im Anschluss Fragmente bestimmter innerer Energie (Γ, v, j) zu bilden. Oft lassen sich aus partiellen Absorptionsquerschnitten Rückschlüsse auf den Photolyseprozess ziehen. So konnten Qian et al. mit der Aufnahme partieller Absorptionsquerschnitte einen adiabatischen Photolyseprozess von ClNO (T_1) nachweisen [54].

Mit dem Velocity-Map Ion-Imaging Aufbau lassen sich partielle Absorptionsquerschnitte in Form eines Produktausbeutespektrums aufnehmen. Hierzu wird die Wellenlänge des Ionisationslasers resonant auf einen Übergang der betrachteten Fragmente eingestellt und der Photolyselaser über den ausgewählten Spektralbereich abgestimmt. Ebenso wie bei der REMPI-Spektroskopie kann die Fragmentverteilung integral oder geschwindigkeitsaufgelöst detektiert werden. Bei geschwindigkeitsaufgelöster Detektion kann neben den partiellen Absorptionsquerschnitten $\sigma(\lambda, \Gamma, v, j)$ die Geschwindigkeitsverteilung der Fragmente in Form eines R - λ -Maps oder α - λ -Maps aufgezeichnet werden. Aus diesen erhält man u.a. die Verteilung der inneren Energie des Gegenfragments und die Anisotropie der Geschwindigkeitsverteilung. Im Gegensatz zur 3d-REMPI-Spektroskopie bezeichnet λ nicht die Wellenlänge des Ionisationslasers, sondern die Wellenlänge des Photolyselasers. In den 3d-Produktausbeutespektren sind dementsprechend keine Informationen bezüglich der Dopplerbreite der nachgewiesenen Fragmentverteilung enthalten. Entstehen die Gegenfragmente in mehreren elektronischen Zuständen, können die zugehörigen Produktkanäle P mit Hilfe des 3d-Produktausbeutespektrums separiert werden. Für die zugehörigen partiellen Absorptionsquerschnitte $\sigma_P(\lambda, \Gamma, v, j)$ gilt

$$\sigma(\lambda, \Gamma, v, j) = \sum_P \sigma_P(\lambda, \Gamma, v, j). \quad (3.17)$$

Das 3d-Produktausbeutespektren zeigt bei der Aufnahme mit einem bezüglich der Dopplerbreite der Fragmente schmalbandigen Ionisationslaser nicht die vollständige Geschwindigkeitsverteilung. Es werden nur diejenigen Fragmente ionisiert für welche Gleichung (3.9) erfüllt ist. Um dennoch die vollständige Geschwindigkeitsverteilung aufzuzeichnen kann, wie in Abschnitt 4.8.3 beschrieben, der Ionisationslaser zusätzlich über den Spektralbereich der Dopplerresonanz abgestimmt werden. Wenn es die Lage der Energieniveaus der Fragmente zulässt, kann bei fixer Ionisationswellenlänge auch die gesamte Geschwindigkeitsverteilung des ausgewählten Fragmentzustands gemessen werden. Für das NO-Fragment gibt es diese Möglichkeit in Form eines 2+1 REMPI-Prozesses über das $^2\Sigma^+$ -Niveau [46].

3.6 TOF-Massenspektrometrie

Einfach geladene Ionen werden unabhängig von ihrer Masse M auf die kinetische Energie der an der Ionenoptik anliegenden Spannung U_A beschleunigt

$$E_{kin} = e_0 \cdot U_A. \quad (3.18)$$

Damit liegt eine massenselektive Geschwindigkeitsverteilung mit $v \sim M^{-1/2}$ vor. Ähnlich wie bei einem TOF-Massenspektrometer entspricht das zeitliche Signalprofil einem Massenspektrum. Durch geeignete zeitliche Aktivierung und Deaktivierung der MCP-Einheit kann das Ionensignal einer definierten Masse gewählt und somit die Photolyse fragmentselektiv gemessen werden.

Wird die Zeit zwischen Laserpuls und Aktivierung des MCP-Detektors schrittweise erhöht, so kann ein TOF-Massenspektrum aufgezeichnet werden. Ebenso wie bei der REMPI-Spektroskopie kann die Fragmentverteilung integral oder geschwindigkeitsaufgelöst detektiert werden. Neben der Masse der verschiedenen Ionen kann so zusätzlich ihre Geschwindigkeitsverteilung in Form eines R - M -Maps oder α - M -Maps aufgezeichnet werden. Die Konstruktion der Ionenoptik einer Velocity-Map Ion-Imaging Apparatur mit hoher Ortsauflösung am Detektor bedingt eine schlechte Auflösung der Flugzeit und damit der Fragmentmasse. Ionen ähnlicher Masse können daher oft nicht anhand

ihrer Flugzeiten unterschieden werden. Durch die 3d-TOF-Massenspektrometrie kann in vielen Fällen dennoch eine Unterscheidung aufgrund unterschiedlicher Geschwindigkeitsverteilungen erfolgen.

3.7 Molekularstrahlprofile

Die Velocity-Map Ion-Imaging Messungen werden mit gepulsten Lasern durchgeführt. Es ist daher vorteilhaft, anstelle einer kontinuierlichen Düse, deren stetiger Gasfluss die Pumpleistung der Apparatur sättigt, eine gepulste Düse zu verwenden. Deren kurze Gaspulse ermöglichen dann bei gleicher Pumpleistung eine um Größenordnungen erhöhte Teilchendichte. Das Verwenden einer gepulsten Düse bedingt die Notwendigkeit der zeitlichen Synchronisation von Gaspuls und Laserpuls im Experimentiervolumen. Dabei überschreitet die Länge des Gaspulses (≈ 1 ms) die des Laserpulses (≈ 10 ns) um ein Vielfaches. Der Laserpuls kann dementsprechend innerhalb des Gaspulses platziert werden. Der Ort der Photolyse im Gaspuls ist durch die Zeitdifferenz t_D zwischen Düsenpuls und Laserpuls bestimmt. Durch schrittweises Ändern von t_D und integrale Detektion der durch REMPI erzeugten Ionen kann deren Intensitätsprofil $I(t_D)$ über den Gaspuls aufgezeichnet werden.

Ebenso wie bei der REMPI-Spektroskopie kann das Intensitätsprofil geschwindigkeitsaufgelöst detektiert werden. Neben dem Intensitätsprofil der Ionen $I(t_D)$ können so zusätzlich ihre Geschwindigkeitsverteilungen in Form eines R - t -Maps oder α - t -Maps aufgezeichnet werden. Mit Hilfe der 3d-Molekularstrahlprofile wird es möglich, den idealen Zeitpunkt für die Photolyse innerhalb des Molekularstrahls zu bestimmen.

4 Messaufbau, Messablauf und Datenerfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Messaufbau, der Messablauf und die Datenerfassung einer Velocity-Map Ion-Imaging Apparatur [5] neu konzipiert und hinsichtlich Flexibilität und Stabilität optimiert.

Die gepulsten Lasersysteme werden nicht nur für die Untersuchung von Photolyseprozessen mittels Velocity-Map Ion-Imaging verwendet. Daher wurden sie in einem zentralen Laser-Labor zusammengefasst. Von diesem ausgehend können die Laserstrahlen zu den verschiedenen Apparaturen in den Messlaboren gelenkt werden. Die Lasersysteme werden dabei durch das Programm LAS-Server [55] auf einem separaten Rechner gesteuert. Ebenfalls auf dem Rechner aufgespielt ist das Programm DAQ-Server [55], durch welches die A/D-Wandler an den Apparaturen ausgelesen werden. Die Kommunikation mit den Messrechnern der Apparaturen läuft über ein lokales Netzwerk (LAN). Dieses Konzept ermöglicht größtmögliche Flexibilität bezüglich der Ressourcen, wodurch letztlich die Umrüstzeiten der Apparaturen erheblich verkürzt wurden.

Mit Hilfe der Programmiersoftware LabVIEW [56] wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit das Programmpaket MPII entwickelt. Dieses steuert die Messgeräte, den Messablauf und die Datenerfassung. Es sind u.a. mehrere Messabläufe zur Aufnahme von Velocity-Map Ion-Images, REMPI-Spektren, Massenspektren, Produktausbeutespektren oder Molekularstrahlprofilen implementiert. Ebenso kann die Datenaufnahme auf unterschiedliche Arten erfolgen. Das Konzept der Programmierung war auf größtmögliche Flexibilität ausgerichtet, um das Programm auch für andere Experimente zu verwenden.

In Abbildung 4.1 sind die für den Velocity-Map Ion-Imaging Aufbau verwendeten Geräte und die für die Messabläufe und die Datenerfassung benötigten Verbindungen der Geräte untereinander schematisch dargestellt. Die Funktion der Messgeräte und ihre Rolle im Messablauf und der Datenerfassung ist Gegenstand dieses Kapitels.

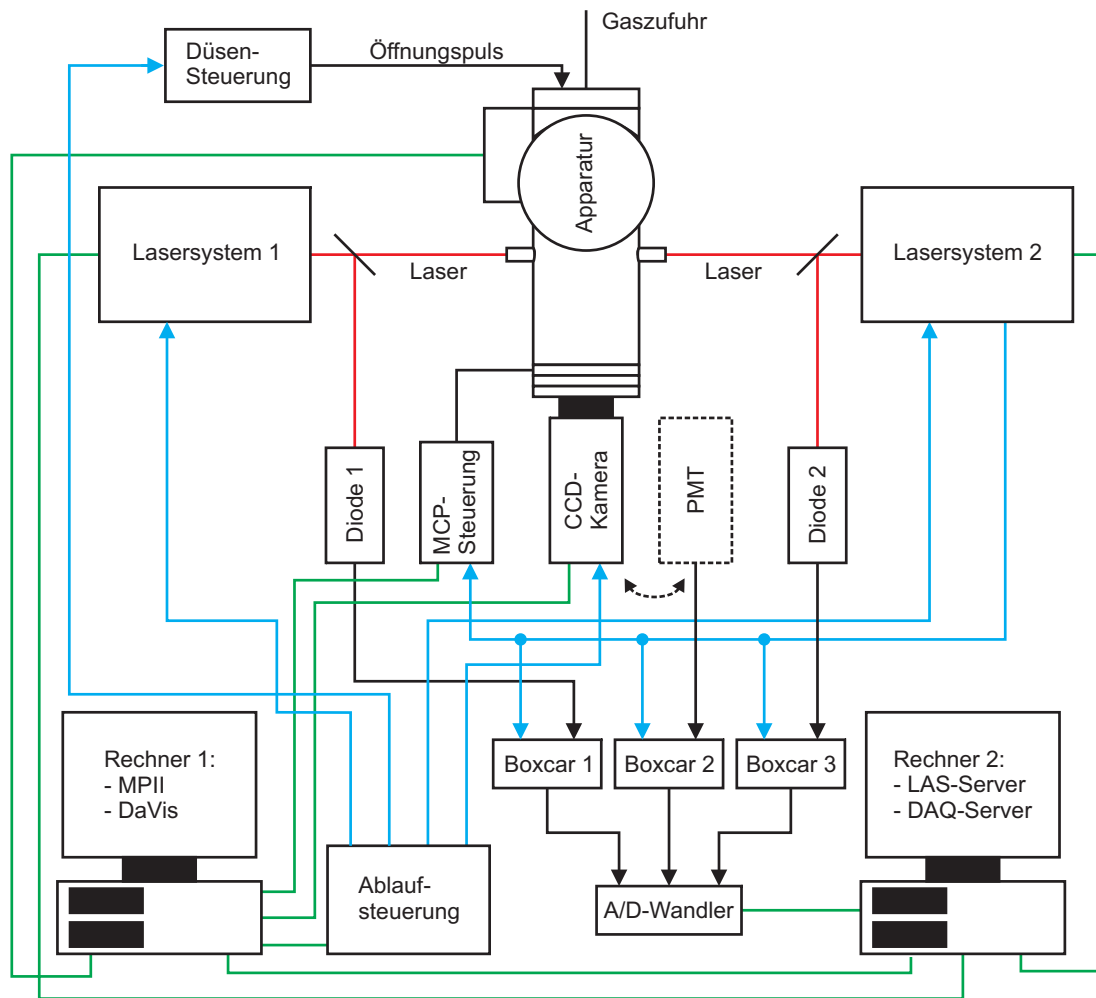


Abb. 4.1: Schematische Darstellung des Velocity-Map Ion-Imaging Aufbaus. Über die grünen Leitungen werden Daten, über die schwarzen Messsignale und über die blauen Trigger-Pulse übertragen.

4.1 Konstruktion der Velocity-Map Ion-Imaging

Apparatur

Wie in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt, besteht die Ion-Imaging Apparatur aus zwei Vakuumkammern, der Quellkammer und dem Flugrohr. Die beiden Kammern sind durch einen Nickel-Skimmer mit einem Öffnungsdurchmesser von 1 mm (Beam-dynamics) miteinander verbunden. An der Quellkammer ist zusätzlich ein Flugzeit-Massenspektrometer (TOF-MS) montiert, welches in dieser Arbeit aber nicht verwendet wurde [5, 57].

Das Vakuum in der Quellkammer ($p \approx 1 \cdot 10^{-6}$ mbar) wird mit Hilfe der Drehschieberpumpe P1 (E2M40, Edwards, $42.5 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$), der Rootspumpe P2 (EH250, Edwards, $310 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$) und der Öl-Diffusionspumpe P3 (DI 3000, Edwards, $10800 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$) erzeugt. Die Verbindung der Öl-Diffusionspumpe zu den Vorpumpen P1 und P2 kann durch das Federbalgventil MV1 (PV25PKS, Edwards) geschlossen werden. Die Separation der

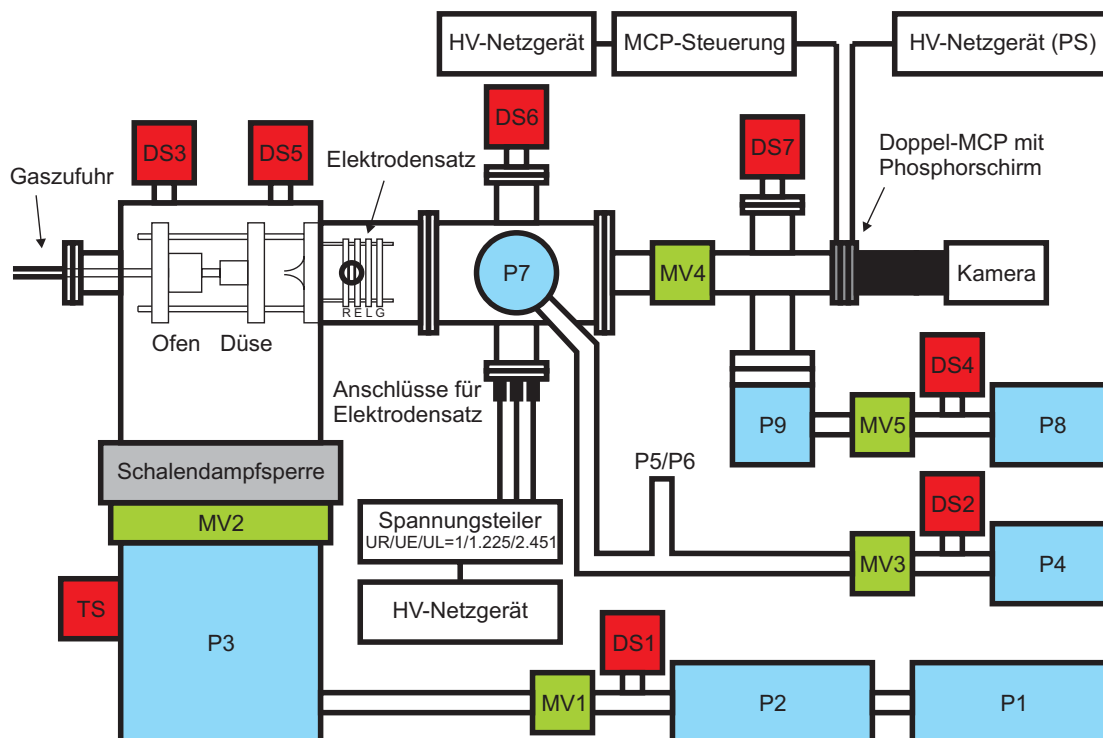


Abb. 4.2: Schematischer Gesamtaufbau der Velocity-Map Ion-Imaging Apparatur. Blau eingefärbt sind Pumpen, rot Sensoren und grün Magnetventile.

Öl-Diffusionspumpe von der Quellschleife erfolgt über das Schieberventil MV2 (DN 250 ISO K, VAT). Um Verunreinigungen der Quellschleife mit dem Pumpenöl zu vermeiden, ist eine wassergekühlte Schalendampfsperre (DN 250 ISO K, Leybold) montiert. Der Druck der Vorpumpen wird mit der Pirani-Röhre DS1 (APG-M, Edwards) und der Druck in der Quellschleife mit der Pirani-Röhre DS3 (APG-L, Edwards) sowie der Penning-Röhre DS5 (AIM-S, Edwards) gemessen. Das Flugrohr ist durch das Schieberventil MV4 (GVC O25 P, Edwards) in die Elektrodenkammer und die Detektorkammer aufgeteilt. Das Vakuum in der Elektrodenkammer ($p \approx 6 \cdot 10^{-8}$ mbar) wird durch die Turbopumpe P7 (Ext 255H, Edwards) und die Vorpumpe P4 (Drehschieberpumpe RV5, Edwards) erzeugt. P4 dient zugleich als Vorpumpe für die Turbopumpen P5 (Ext 255H, Edwards) und P6 (Ext 255H, Edwards) am TOF-MS. Die Turbopumpen können durch das Federbalgventil MV3 (PV25PKS, Edwards) von ihrer Vorpumpe abgetrennt werden. Den Druck der Vorpumpe mißt die Pirani-Messröhre DS2 (APG-M, Edwards) und den Druck in der Elektrodenkammer die Penning-Röhre DS6 (AIM-X, Edwards). Die Detektorkammer ($p \approx 3 \cdot 10^{-8}$ mbar) wird durch die Turbopumpe P9 (Ext 70H, Edwards) und die Vorpumpe P8 (Trivac D4B, Leybold) be-pumpt. Zwischen Vorpumpe und Turbopumpe befindet sich das Federbalgventil MV5 (PV25PKS, Edwards). Der Druck der Vorpumpe wird mit der Pirani-Messröhre DS4 (APG-M, Edwards) und der Druck der Detektorkammer durch die Ionisationsmessröhre DS7 (Edwards) gemessen. Die Öl-Diffusionspumpe, die Schalendampfsperre und die Turbopumpen sind wassergekühlt. Um Schäden durch abplatzende Schläuche oder ausfallendes Kühlwasser zu vermeiden, sind ein Wassersensor WS (Fußboden), ein Durchflussmesser FS (Kühlwasserrücklauf) und an der Öl-Diffusionspumpe ein Temperatursensor TS montiert.

Zur Überwachung und Steuerung der Apparatur wurde in Zusammenarbeit mit der Elektronik-Werkstatt Chemie der Universität Regensburg [58] ein Steuergerät entwickelt. In Abbildung 4.3 (a) ist die Funktionsweise schematisch dargestellt. Alle Pumpen (P1 bis P9) können am Steuergerät ein- und ausgeschaltet werden, wobei die Pumpen P1 und P2 durch die Schutzschalter SS1 und SS2 elektrisch abgesichert sind. Die Ventile (MV1 bis MV5) können geöffnet (O), geschlossen (G) oder automatisch (A) betrieben werden. Ebenfalls geschaltet wird der Interlock der Hochspannungs-

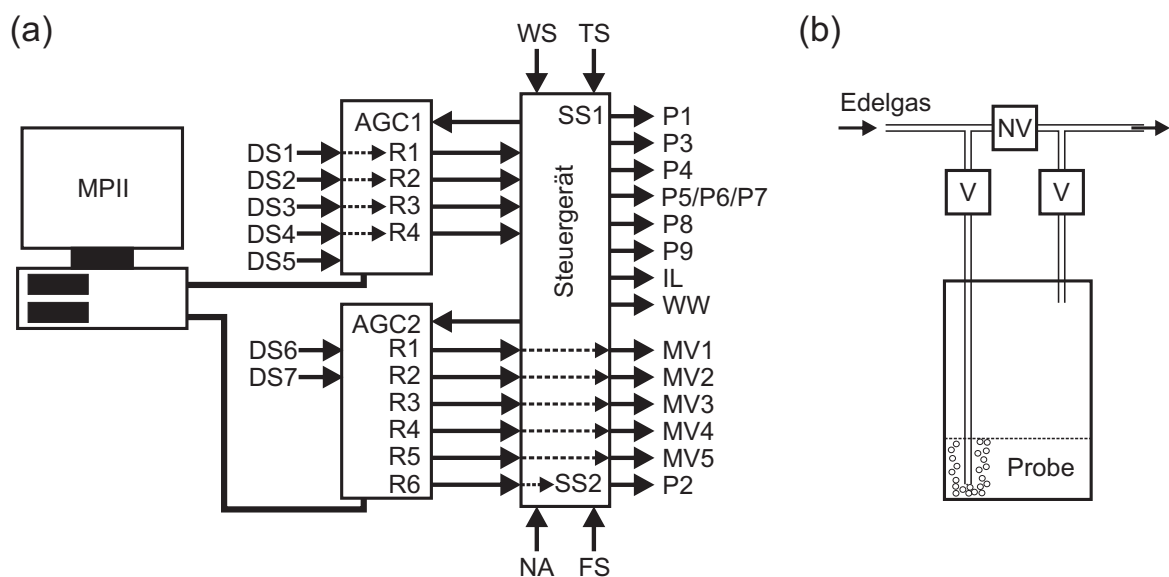


Abb. 4.3: Schematische Darstellung der Apparatursteuerung (a) und des externen Probengefäßes (b) für flüssige Substanzen.

quellen (IL), die Vakuum-Controller (AGC1/AGC2) und das Sperventil (WW) an der Kühlwasserleitung. Die Drucksensoren werden von den Vakuum-Controllern AGC1 und AGC2 (Edwards) ausgelesen. In jedem AGC sind sechs Relais verbaut. Diese können vom Benutzer direkt geschaltet oder mit einem Druckmesskopf logisch verknüpft werden. Sinkt der Druck unter eine Schwelle p_1 schließt das Relais, steigt er über eine Schwelle p_2 öffnet es ($p_1 < p_2$). Die Messköpfe DS1 bis DS4 sind an den Vakuum-Controller AGC1 angeschlossen und mit dessen Relais R1 bis R4 verknüpft. Diese sind an das Steuergerät angeschlossen und bilden mit dem Wassersensor WS, dem Durchflussmesser FS und dem Temperatursensor TS das Kontrollsystem. Wird ein Fehler gemeldet, dann hat dies bestimmte Reaktionen zur Folge, siehe Logiktablelle A.2 im Anhang. Bei schwerwiegenden Fehlern wird die Apparatur, ebenso wie beim Drücken des Not-Aus-Schalters (NA), kontrolliert heruntergefahren. Sind die Magnetventile in den Automatikmodus (A) geschaltet, können sie durch die Relais R1 bis R5 des Vakuum-Controllers AGC2 geöffnet und geschlossen werden. Das Relais R6 (AGC2) ist mit dem EIN-AUS-Schalter der Rootspumpe P2 logisch verundet. Die Vakuum-Controller sind über ihre seriellen Anschlüsse (RS232) mit dem Messrechner verbunden und werden

durch das Programms MPII gesteuert. Einige wichtige Funktionen sind:

- Auslesen der aktuellen Relaiszustände
- Setzen der Schwellwerte $p1$ und $p2$ im AGC1
- Schalten der Relais im AGC2
- Schalten der Penning-Röhren (DS5/DS6) und der Ionisationsmessröhre (DS7)
- Auslesen der Drucksensoren
- Visuelle und akustische Warnung bei auftretenden Störungen

4.2 Düseneinheit

Die Velocity-Map Ion-Imaging Apparatur arbeitet mit gepulsten Lasersystemen mit einer Pulsbreite von 10 ns und einer Repetitionsrate von 10 Hz. Während einer Sekunde beträgt die effektive Messzeit am Überschall-Düsenstrahl daher lediglich $0.1 \mu\text{s}$. Anstelle einer kontinuierlichen Düse, deren stetiger Gasfluss die Pumpleistung der Apparatur sättigen würde, ist es daher vorteilhaft, eine gepulste Düse zu verwenden. Deren kurze Gaspulse ermöglichen dann bei gleicher Pumpleistung eine um Größenordnungen erhöhte Teilchendichte.

Bei der verwendeten Düse handelt es sich um eine Solenoiddüse (General Valve No.9) mit einem Düsendurchmesser von 0.5 mm. Sie besteht aus einer Magnetspule (dem Solenoid), welche sich in einer Fassung um den ferromagnetischen Kern befindet. Fließt kein Strom durch die Spule, drückt eine Feder gegen den Kern und verschließt die Düsenöffnung über ein Dichtelement („Poppet“) aus PEEK (Polyetheretherketon). Die Federvorspannung, durch welche der Anpressdruck des Dichtelements vorgegeben ist, kann mit Hilfe dünner Scheiben eingestellt werden. Bei Stromfluss wird der Kern zurück gezogen, und die Düsenöffnung wird freigegeben. Der Strompuls an die Düse wird von einer Düsensteuerung (IOTA ONE, Parker) erzeugt. Die zeitliche Synchronisation von Gaspuls und Laserpuls erfolgt mit Hilfe der Ablaufsteuerung deren Funktionsweise in Abschnitt 4.6 beschrieben ist. Die Ankunftszeit des Gaspulses im Experimentiervolumen hängt nicht nur vom Schalten der Düse, sondern auch vom Stagnationsdruck, der

Düsentemperatur, dem mechanischen Verschleiß am Poppet und den elektronischen Parametern der Düsensteuerung ab.

Die Düse ist mit einem davorliegenden beheizbaren Probengefäß verbunden, in welchem feste Proben sublimiert werden können. Die Anordnung Probengefäß/Düse kann auf vier Stiften bewegt und der Abstand zwischen Düse und Skimmer von 0.5 bis 7 cm variiert werden. Flüssige Proben werden in einem kühlbaren externen Probengefäß vorgelegt, s. Abb. 4.3 (b). Mit Hilfe der Temperatur und des Nadelventils (NV) kann das Mischungsverhältnis Edelgas/Probe variiert werden. Gasförmige Substanzen werden in einer Gasflasche mit dem Edelgas in einem bestimmten Verhältnis vorgemischt.

4.3 Ionenoptik

Die Repellerelektrode (R), Extraktorelektrode (E), elektrostatische Linse (L) und Erdungselektrode (G) bilden zusammen die Ionenoptik wie sie in Abb. 4.4 gezeigt ist. Die um die Längsachse des Flugrohrs (y-Achse) rotationssymmetrischen Elektroden sind mit vier Edelstahlstiften so befestigt, dass der Mittelpunkt zwischen Repeller und Extraktor mit dem Ort der Ionisation zusammenfällt. Mit Hilfe eines Spannungsteilers [58]

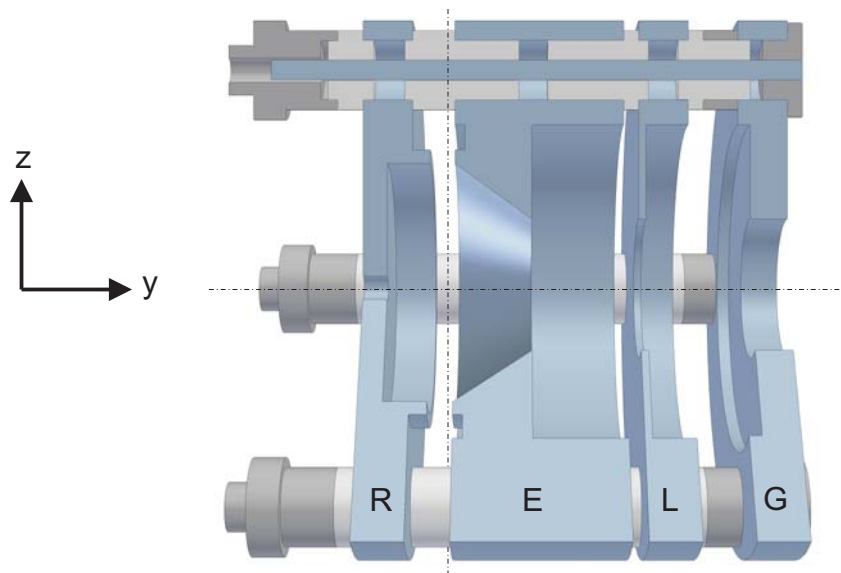


Abb. 4.4: Ionenoptik, bestehend aus vier bezüglich der y-Achse zylindersymmetrischen Elektroden: Repeller- (R), Extraktor- (E), Lens (L)- und Ground-Elektrode (G).

sind die Spannungsverhältnisse $U_R/U_E = 1.225$ und $U_R/U_L = 2.451$ festgelegt. Eine detaillierte Beschreibung der Funktionsweise mit Konstruktionszeichnungen finden sich in [5].

4.4 Detektionssystem

Wie in Abb. 4.5 dargestellt, besteht der ortsauflösende Detektor (OD4061Z-V, Proxitronic, $d=40\text{ mm}$) aus der Kombination zweier Multichannelplates (MCP) und einem gekoppelten Phosphorschirm (PS). Aufgrund ihrer kinetischen Energie schlagen die Ionen Primärelektronen aus der Oberfläche des MCP. Diese werden durch das Potential U_{MCP} (bis zu 2 kV) innerhalb der MCP-Kanäle beschleunigt und lösen eine Sekundärelektronenlawine aus (Verstärkungsfaktor $\approx 10^5$). Der Durchmesser eines Kanals beträgt etwa $15\text{ }\mu\text{m}$ und der Abstand zwischen zwei Kanälen etwa $20\text{ }\mu\text{m}$. Am Phosphorschirm werden die Sekundärelektronen mit einer Effizienz von etwa 95 Photonen pro Elektron in sichtbare Leuchtflecke umgewandelt ($\lambda_{max} \approx 545\text{ nm}$). Die Abklingzeit auf 10 % der Anfangsintensität dauert etwa 1 ms . Die Spannung am Phosphorschirm betrug bei allen Messungen $U_{PS} = 5.5\text{ kV}$.

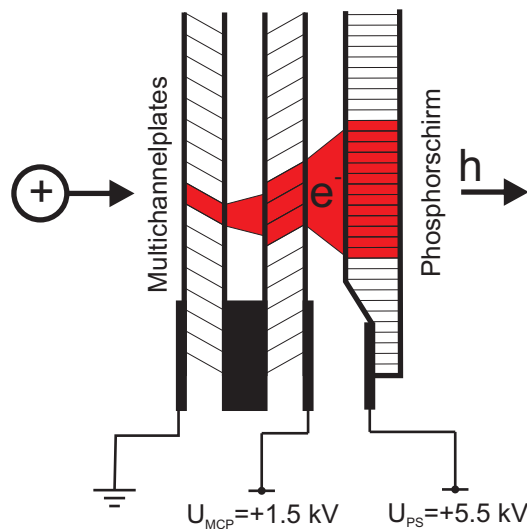


Abb. 4.5: Ortsauflösender Detektor, bestehend aus Doppel-MCP in Chevron-Anordnung und Phosphorschirm.

Ähnlich wie bei einem TOF-Massenspektrometer entspricht das zeitliche Signalprofil am Detektor einem Massenspektrum. Durch geeignete zeitliche Aktivierung und Deaktivierung der MCP-Einheit kann das Ionensignal einer definierten Masse gewählt, die Photolyse also fragments selektiv gemessen werden. Das zeitliche Schalten übernimmt ein schneller Hochspannungsschalter (Behlke, 40 ns), welcher an der Versorgungsspannung des Doppel-MCPs angeschlossen ist. Dessen Schaltzeitpunkte werden durch die MCP-Steuerung [55] vorgegeben. Ausgehend von einem Zeitnullpunkt wird nach einer Zeitdifferenz t_1 die Hochspannung für eine bestimmte Zeit t_2 eingeschaltet. Beide Zeiten werden über eine serielle Schnittstelle (SR232) durch das Programm MPII an die MCP-Steuerung übergeben. Der benötigte Zeitnullpunkt wird vom SyncOut-Signal des Ionisationslasers abgeleitet.

Für orts aufgelöste Messungen wird der Phosphorschirm mit Hilfe eines Objektivs (XENON 25/0.95, Schneider-Kreuznach) auf den gekühlten Sensor (2/3", $-11\text{ }^{\circ}\text{C}$) der CCD-Kamera (Imager 3LS, 1280x1024 Pixel, LaVision) abgebildet. Die Aufnahmezeit kann je nach Messanforderung zwischen 1 ms und 1000 s variiert werden. Die Belichtung wird durch ein Signal der Ablaufsteuerung an die TTL-I/O Karte der Kamera gestartet. Nach der Aufnahme wird der Sensor über eine Framegrabber-Karte mit 12.5 MHz ausgelesen. Die minimal mögliche Auslesezeit beträgt 120 ms. Die Konfiguration der Kameraparameter, die zeitliche Steuerung der Bildaufnahme und die Bilderfassung erfolgt über das Programmpaket DaVis [59] auf dem Messrechner. Dieses ist per Dynamic Data Exchange (DDE) an das Programm MPII angebunden.

Zur integralen Messung des Ionensignals kann die Kamera gegen einen Photomultiplier (PMT, Dr. R. Seitner, ME 30SF) getauscht werden. Das Signal des PMT wird mit Hilfe eines Boxcar-Integrators (SR 250, Stanford Research Systems) aufgezeichnet und über einen A/D-Wandler (SR 245, Stanford Research Systems) an den DAQ-Server übergeben. Dieser ist über eine Internetverbindung mit dem Messrechner verbunden. Das Programm MPII übernimmt, verarbeitet und speichert die Daten. Die Zeitsteuerung des Boxcar-Integrators erfolgt durch das SyncOut-Signal des Ionisationslasers.

4.5 Lasersysteme und optischer Aufbau

Die Photolyse der Probenmoleküle und die Ionisation der Fragmente erfolgt durch gepulste Farbstofflasersysteme. Zwei Farbstofflaser (LPD 3002E, Fl 3002E, Lambda Physik) werden durch XeCl-Excimerlaser (Lextra 200, Lextra 100, Lambda Physik) gepumpt. Die Zeitsteuerung der Excimerlaser erfolgt durch zwei Trigger-Signale der Ablaufsteuerung. Zur zeitlich exakten Anpassung beider Laserpulse zueinander können die Trigger-Signale mit Hilfe einer Feinjustage verzögert werden. Die Pulsbreite der Laser beträgt 10 ns. Der zeitliche Jitter liegt, abhängig von der Betriebsspannung der Excimerlaser, zwischen 10 ns und 20 ns.

Die Messungen laufen mit einem Zeitversatz zwischen Anregung und Ionisation bis 100 ns ab. Damit wird die Coulombabstoßung der Ionen minimiert und ein möglicher Beitrag des Photolyselasers am REMPI-Prozess unterbunden. Zum Einstellen des Zeitversatzes und Messen der Laserintensitäten wird der Oberflächenreflex einer Quarzplatte auf Photodioden gelenkt. Die Signale der Photodioden werden auf einem Oszilloskop (TDS 744A, Tektronix) dargestellt. Zur Bestimmung der Intensitäten wird die Fläche unter den Signalen mittels Boxcar-Integratoren (SR 250, Stanford Research Systems) bestimmt und durch den A/D-Wandler (SR 245, Stanford Research Systems) an den DAQ-Server übergeben. Die verwendeten Dioden sind nur im sichtbaren Spektralbereich empfindlich. Wird ein UV-Laser verwendet, wird der Laserstrahl auf eine mit einem Quantenwandler gefüllte Küvette (Quarz) gelenkt und dessen Fluoreszenz gemessen. Als Quantenwandler dient eine konzentrierte Lösung von Rhodamin 6G in Methanol.

Die gepulsten Lasersysteme sind in einem zentralen Laser-Labor zusammengefasst. Von diesem ausgehend werden die Laserstrahlen zur Messapparatur gelenkt. Dieses Konzept bedingt längere Strahlwege (≈ 20 m) und damit hohe Anforderungen an die Stabilität der mechanischen Komponenten des optischen Aufbaus. Das optische Strahlführungssystem SYS 40 (OWIS) unter Verwendung der Würfel W 40 (OWIS) hat sich als sehr zuverlässig erwiesen. Jedoch konnten die zugehörigen Justiereinsätze den Ansprüchen nicht genügen und wurden durch Eigenbauten ersetzt. Diese entstanden in Zusammenarbeit mit der Mechanik-Werkstatt Chemie der Universität Regensburg [60]. Die Konstruktionspläne sind im Anhang C beigelegt.

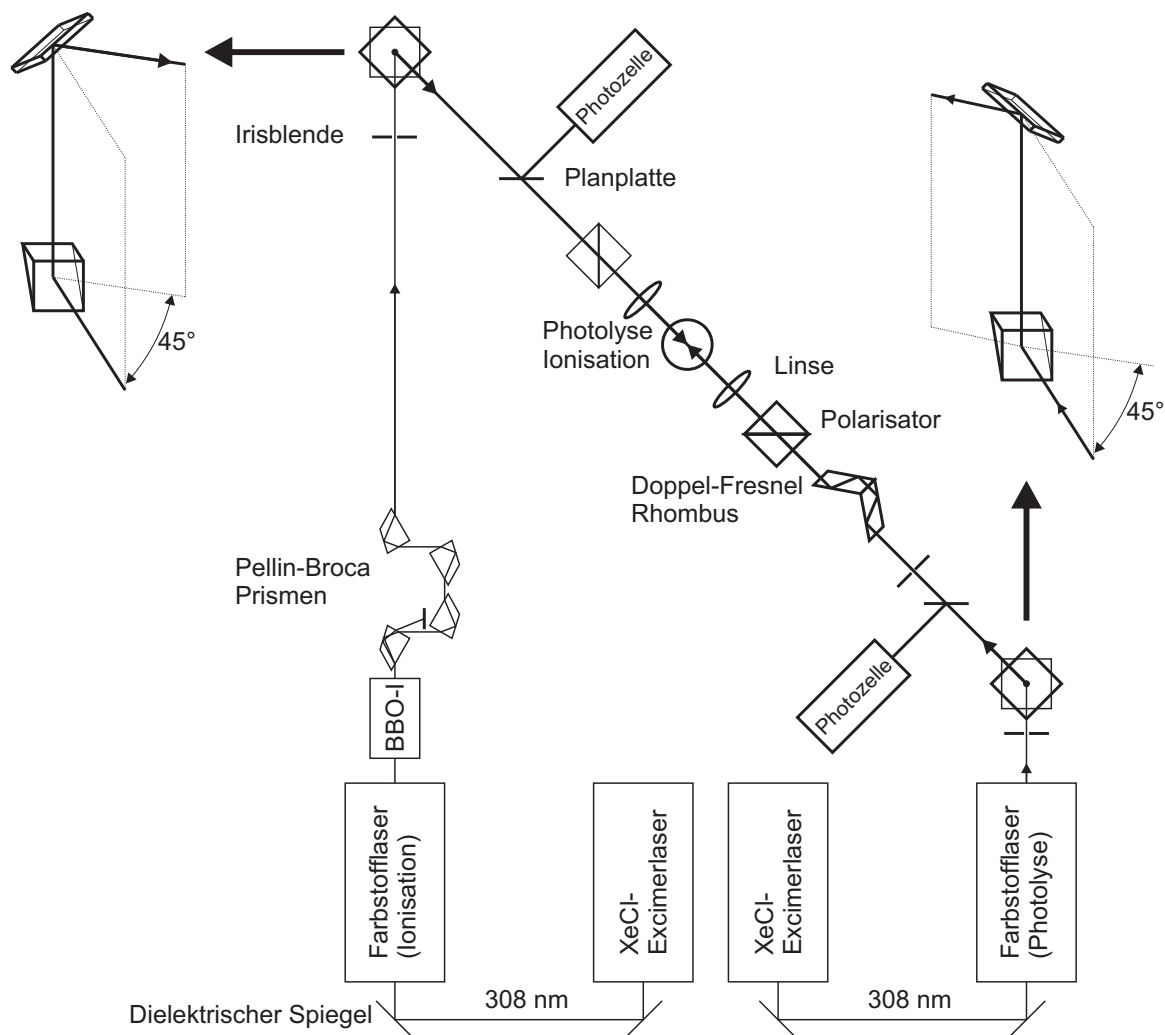


Abb. 4.6: Optischer Aufbau.

Abbildung 4.6 zeigt den für die Messungen verwendeten optischen Aufbau. Der Photolyselaser wird mit Hilfe eines Umlenkprismas (Quarz, Linos) und eines Spiegels (Aluminium, Linos) senkrecht auf den Molekularstrahl justiert. Die beiden optischen Komponenten sind aufgrund des zusätzlich an der Quellschleife angeschlossenen TOF-Massenspektrometers um 45° gegeneinander verdreht. Vor dem Eintrittsfenster befindet sich eine Quarz-Linse ($f = 400 \text{ mm}$, Linos) welche den Laser auf den Molekularstrahl fokussiert. Die Polarisationsrichtung wird durch einen Doppel-Fresnel Rhombus (Halle) und einen Glan-Polarisator (Linos) senkrecht zur Molekularstrahlachse und damit parallel zur Detektorebene eingestellt. Der Ionisationslaser zum Nachweis der NO-Fragmente

(1+1 REMPI, ≈ 225 nm) wird mit einem BBO-I Kristall frequenzverdoppelt und die Fundamentale (≈ 450 nm) durch eine Kombination von vier Pellin-Broca Prismen abgetrennt. Als Laserfarbstoff wird Coumarin 47 oder Coumarin 120 verwendet. Mit Hilfe eines Umlenkprismas (Quarz, Linos) und eines Spiegels (Aluminium, Linos) wird die Strahlachse dieses Lasers coaxial antiparallel zum Photolyselaser justiert. Die Polarisationsrichtung wird mittels eines Polarisators parallel zu der des Photolyselasers eingestellt. Vor dem Eintrittsfenster befindet sich eine Sammellinse ($f = 300$ mm, Linos) die den Ionisationslaser auf den Molekularstrahl fokussiert.

4.6 Ablaufsteuerung

Die von Dr. Uwe Kensy [55] entwickelte Ablaufsteuerung reguliert den zeitlichen Ablauf aller Komponenten des Experiments. Sie besitzt acht logische Ausgänge (A_1 bis A_8), einen Triggereingang sowie eine USB-RAW Schnittstelle. Über die Pegelzustände bzw. Pegeländerungen der logischen Ausgänge wird der zeitliche Ablauf der angeschlossenen Geräte gesteuert. Dabei werden über Pegelzustände (High: logisch 1 oder Low: logisch 0) Geräte wie z.B. mechanische Verschlüsse im Strahlengang der Laser geschaltet (High: Verschluss offen, Low: Verschluss geschlossen). Über Pegeländerungen (High→Low oder Low→High) werden zeitkritische Steuersignale an die angeschlossenen Geräte übermittelt. Die Geräte reagieren dabei entweder auf die steigende oder fallende Flanke des Triggerpulses.

Durch ein Signal an den Triggereingang, oder alternativ durch einen Befehl über die USB-RAW Schnittstelle, wird ein Zyklus der Ablaufsteuerung gestartet. In diesem Zyklus werden die Pegelzustände der Ausgänge nach einem zuvor einprogrammierten Muster geändert. Die Zyklusdauer (Zeitbasis) kann zwischen 1.6 ms und 0.1 s gewählt werden. Je nach Wahl der Zyklusdauer beträgt die zeitliche Auflösung zwischen 25 ns und 40 μ s. Durch ein Kommando über die USB-RAW Schnittstelle besteht die Möglichkeit die Ausgänge (A_1 bis A_4) zu maskieren. Solange die Maskierung besteht, ist der logische Zustand des Ausgangs Low. Abbildung 4.7 zeigt die Pegelzustände der vier für den Velocity-Map Ion-Imaging Aufbau benötigten Ausgänge der Ablaufsteuerung. Der

erste Ausgang ist mit dem Triggereingang der CCD-Kamera verbunden, der zweite mit dem Triggereingang der Düsensteuerung, der dritte mit dem Triggereingang des Photolyselasers und der vierte mit dem Triggereingang des Ionisationslasers.

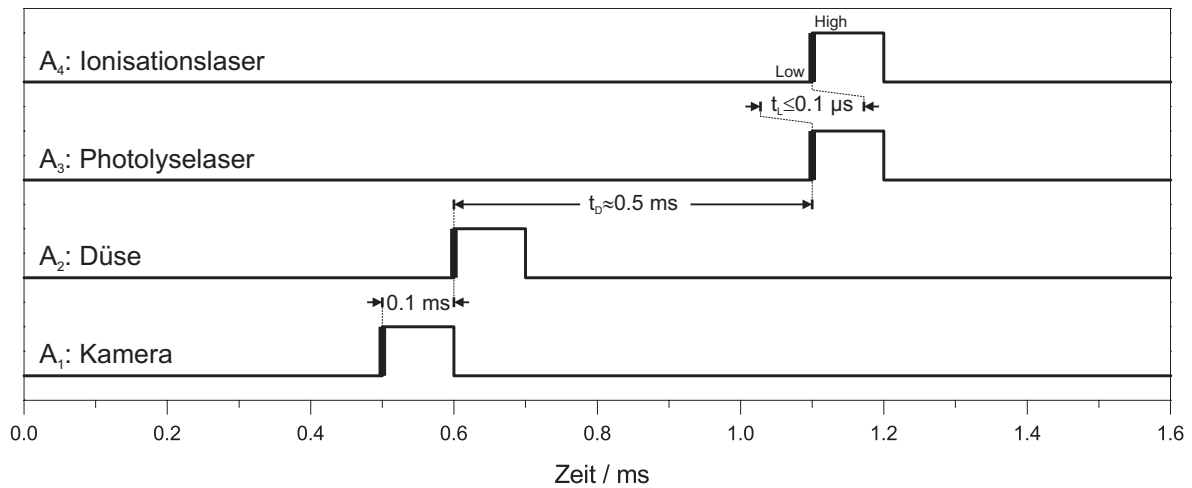


Abb. 4.7: Zeitliche Abfolge der Triggerpulse an den Ausgängen der Ablaufsteuerung zur Signalerfassung mit der CCD-Kamera.

4.7 Messablauf und Datenerfassung mit dem PMT

Abbildung 4.8 zeigt den schematischen Ablauf einer Messung des integralen Ionensignals mit dem PMT. Ein Aufnahmezyklus wird durch einen Befehl über die USB-Raw-Schnittstelle vom Programm MPII an die Ablaufsteuerung gestartet. Die Ablaufsteuerung triggert daraufhin die Düsen-Steuerung, nach einer Zeitdifferenz t_D von etwa 500 μs den Photolyselaser und nach einer weiteren Zeitdifferenz t_L von etwa 100 ns den Ionisationslaser. Vom Ionisationslaser wird das SyncOut-Signal als Trigger für die MCP-Steuerung (massenselektive Detektion) und die drei Boxcar-Integratoren verwendet. Der erste Boxcar-Integrator integriert das Signal des PMT, der zweite das Signal der Photodiode im Strahl des Photolyselasers und der dritte das Signal der Photodiode im Strahl des Ionisationslasers. Die Boxcar-Integratoren werden nach einem Durchlauf der Ablaufsteuerung (13.1 ms) durch den A/D-Wandler ausgelesen und die Spannungswerte über den DAQ-Server an das Messprogramm weitergeleitet. Der Zyklus wird

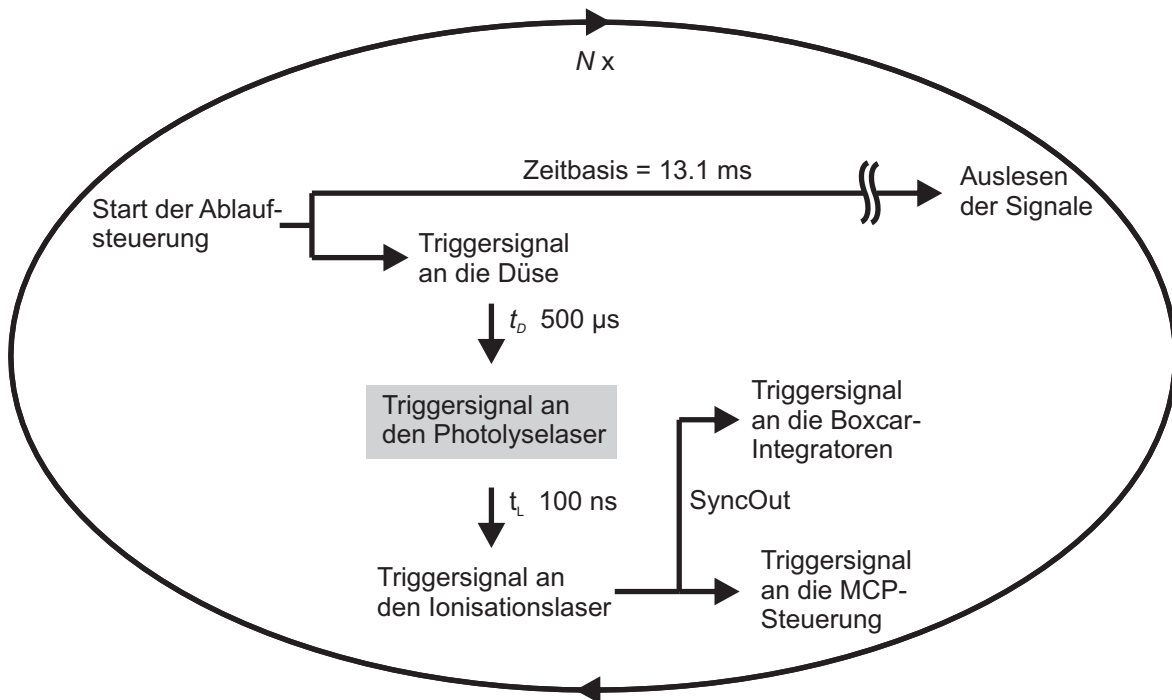


Abb. 4.8: Schematische Darstellung des Messablaufs zur integralen Signalerfassung mit dem PMT.

N mal wiederholt. Der Mittelwert aus den N Einzelmessungen wird als Messwert M registriert.

Da in der Regel beide Laser, der Photolyselaser und der Ionisationslaser, die Probenmoleküle dissoziieren, werden für jeden Messpunkt zwei Werte gemessen. Der erste mit Photolyselaser, der zweite ohne. Hierzu wird der mit dem Photolyselaser verbundene Ausgang der Ablaufsteuerung maskiert. Die Signale beider Zyklen werden getrennt registriert.

Für die Aufnahme von REMPI-Spektren wird die Wellenlänge des Ionisationslasers schrittweise über den gewünschten Spektralbereich abgestimmt. Die spektrale Schrittweite hängt dabei von der Dopplerbreite der Fragmente ab. Zur Aufnahme partieller Absorptionsquerschnitte in Form von Produktausbeutespektren wird die Wellenlänge des Ionisationslasers auf einen Übergang der betrachteten Fragmente resonant eingestellt und die Wellenlänge des Photolyselasers über den ausgewählten spektralen Bereich abgestimmt. Die spektrale Schrittweite beträgt normalerweise 0.1 nm. Bei der Aufnahme von TOF-Massenspektren wird die Wellenlänge des Ionisationslasers auf das

Maximum eines REMPI-Übergangs eingestellt und die Verzögerungszeit t_1 zwischen dem Triggersignal an die MCP-Steuerung (SyncOut-Signal des Ionisationslasers) und dem Einschalten des Detektors systematisch variiert. Die Zeit t_2 , in welcher der Detektor aktiviert ist, wird auf einen konstanten Wert eingestellt. Der Minimalwert für t_1 und t_2 beträgt 40 ns. Zur Aufnahme von Molekularstrahlprofilen wird die Wellenlänge des Ionisationslasers auf dem Maximum einer REMPI-Resonanz festgehalten und die Zeitverzögerung t_D zwischen dem Triggersignal an die Düsen-Steuerung und dem Triggersignal an die Laser schrittweise erhöht. Die Schrittweite beträgt typischerweise 5 μ s.

4.8 Messablauf und Datenerfassung mit der CCD-Camera

Der zeitliche Ablauf einer Bildaufnahme ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Das Messprogramm MPII sendet einen Befehl an die DaVis-Software (über DDE), woraufhin diese die Bildaufnahme initialisiert. Im Anschluss wird durch einen zweiten Befehl an die Ablaufsteuerung (über USB-RAW) ein Aufnahmezyklus gestartet. Die Ablaufsteuerung generiert ein Triggersignal an die Kamera und aktiviert die Bildaufnahme. 100 μ s später erfolgt die Triggerung der Düsen-Steuerung, nach einer Zeitdifferenz t_D von etwa 500 μ s die des Photolyselasers und nach einer weiteren Zeitdifferenz t_L von etwa 100 ns die des Ionisationslasers. Vom Ionisationslaser wird das SyncOut-Signal als Trigger für die MCP-Steuerung (massenselektive Detektion) und die Boxcar-Integratoren (Aufnahme der Laserintensitäten) verwendet. Die Belichtungszeit der Kamera ist so gewählt, dass mit einer festgelegten Messfrequenz eine Anzahl von N Durchläufen akkumuliert werden. Ein Bild setzt sich daher aus N „Einzelbildern“ zusammen, die auf dem CCD-Sensor sukzessive integriert werden. Somit wird die maximale Messfrequenz nicht von der Auslesefrequenz der CCD-Kamera limitiert.

Zur Diskriminierung des Signalbeitrags des Ionisationslasers wird für jeden Messpunkt eine doppelte Messung vorgenommen. Die erste mit Photolyselaser, die zweite ohne. Beide Bilder werden getrennt abgespeichert. Die Differenz beider Messungen ergibt das Ionensignal der durch den Photolyselaser generierten Fragmente.

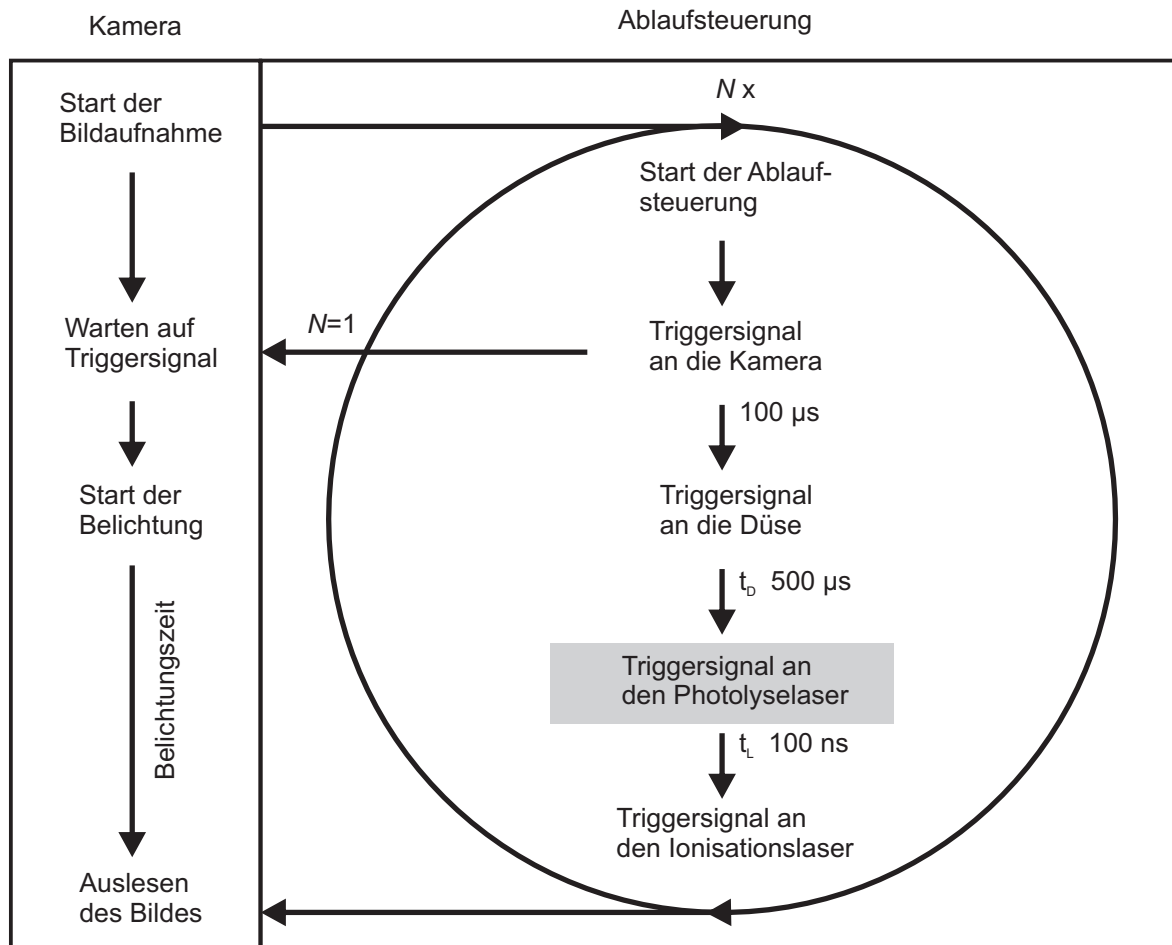


Abb. 4.9: Schematische Darstellung des zeitlichen Ablaufs zur Aufnahme eines Ion-Images.

4.8.1 Aufnahme von Ion-Images

Zur Aufnahme eines Ion-Images wird die Wellenlänge des Ionisationslasers schrittweise mit dem kleinstmöglichen Wellenlängeninkrement ($\approx 0.00025 \text{ nm}$) über das Dopplerprofil einer Resonanz der Photolysefragmente abgestimmt. Dies wird so oft wiederholt, bis in der Summe der Bilder (Ion-Image) das gewünschte Signal zu Rausch-Verhältnis erreicht ist.

Einzelne Ionen erzeugen unterschiedlich intensive und daher auch unterschiedlich große Leuchtflecke auf dem CCD-Sensor der Kamera, siehe hierzu Kapitel 6.2.2. Bei konventionellen Ion-Imaging Messungen werden die Leuchtflecke der Einzelbilder addiert. Beim Event-Count Verfahren (EC) wird der Leuchtfleck als Einschlag eines einzelnen Ions mit der Zählnummer 1 auf einen einzigen Pixel der CCD-Kamera re-

duziert. Als Leuchtereignis gilt ein Pixel, dessen Intensität über einem festgelegten Schwellwert liegt und dessen Nachbarpixel alle weniger intensiv sind. Wie Abb. 4.10 zeigt, gibt es im Aufnahmeprogramm DaVis [59] mehrere Methoden die Koordinaten eines Ioneneinschlags aus einem Leuchtfleck zu identifizieren [59]:

- M0: Koordinaten des Leuchtereignisses
- M1: Schwerpunkt aus den 3×3 Pixeln um das Leuchtereignis
- M2: Schwerpunkt aus einem 5 Pixel großen Kreuz in x- und y-Richtung um das Leuchtereignis
- M3: Schwerpunkt aus einem 7 Pixel großen Kreuz in x- und y-Richtung um das Leuchtereignis

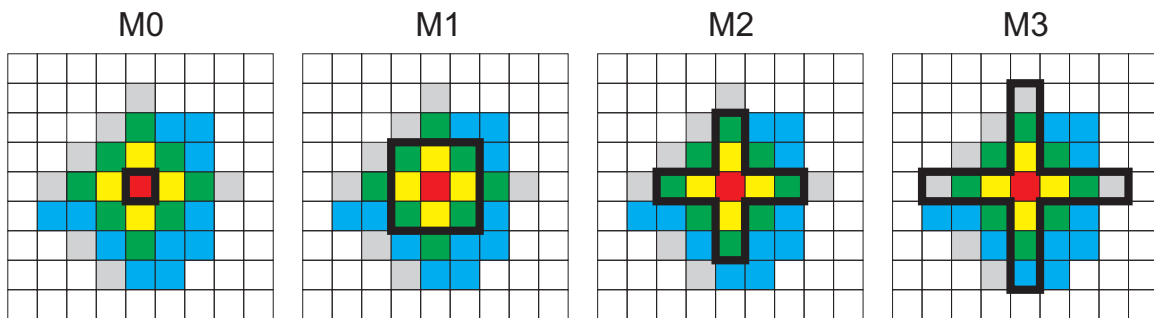


Abb. 4.10: Bestimmung der Koordinaten eines Leuchtereignisses im Event-Count Verfahren.

Die Koordinaten eines Leuchtereignisses auf dem CCD-Sensor sind ganzzahlig. In den Methoden M1 bis M3 werden aber Schwerpunkte mit gebrochenen Koordinaten ermittelt. Die Auflösung kann daher im Aufnahmeprogramm DaVis durch Multiplikation der Schwerpunktkoordinaten mit dem Faktor 2 erhöht werden. Dies führt zu Bildern doppelter Größe. Die Methoden werden im Folgendem mit M1D, M2D und M3D bezeichnet (D=Double). Die Datenaufnahme wurde so programmiert, dass konventionelle Ion-Images und Images nach dem Event-Count Verfahren (M0, M1, M2, M3, M1D, M2D und M3D) gleichzeitig aufgezeichnet werden können.

4.8.2 Aufnahme von REMPI-Spektren

Für die Aufnahme eines REMPI-Spektrums wird die Wellenlänge des Ionisationslasers schrittweise über einen gewissen Wellenlängenbereich abgestimmt. Die Schrittweite hängt dabei von der Dopplerbreite der Signale ab und beträgt normalerweise 0.001 nm. Die Signale am Phosphorschirm können mit der Kamera sowohl integral als auch orts aufgelöst aufgezeichnet werden.

Bei der integralen Detektion kann die Intensität eines Bildes auf zwei Arten bestimmt werden. Zum einen können die Intensitätswerte aller Pixel addiert, zum anderen die Leuchtereignisse gezählt werden. Als Leuchtereignis gilt, ebenso wie bei der Bildaufnahme mit dem Event-Count Verfahren, ein Pixel, dessen Intensität über einem festgelegten Schwellwert liegt, und dessen Nachbapixel alle weniger intensiv sind. Werden die Signale aller Pixel aufaddiert, kann ebenfalls ein Schwellwert angegeben werden. Alle Pixel, deren Intensität darunter liegt, werden dann bei der Summation nicht berücksichtigt. Dies hat den Vorteil, dass der durch die Ausleseelektronik der Kamera bedingte Offset in den Spektren nicht auftritt. Andernfalls wird der Offset des ausgelesenen Bildes durch Subtraktion eines Dunkelbildes korrigiert. Da die Addition der Pixel die Gesamtintensität auf dem Phosphorschirm bestimmt, entspricht das aufgezeichnete Spektrum dem durch die Aufnahme mit dem PMT erhaltenen. Werden Ereignisse gezählt, können die relativen Intensitäten der Übergänge gegebenenfalls abweichen und zwar dann, wenn Leuchtflecke am Phosphorschirm überlagern und nicht als getrennte Ereignisse erkannt werden.

Die Aufnahme von REMPI-Spektren mit der CCD-Kamera gegenüber dem PMT bietet den entscheidenden Vorteil, dass das ausgelesene Ion-Image in Teilbereiche unterteilt werden kann. Für jeden Teilbereich kann ein eigenes Spektrum aufgezeichnet werden. Aufgrund unterschiedlicher Geschwindigkeitsverteilungen können z.B. Fragmente aus der thermischen Dissoziation abgetrennt, Abbildung 4.11 (a), oder Spektren verschiedener Produktkanäle separat aufgezeichnet werden, Abbildung 4.11 (b). Bei der Aufnahme von dopplerfreien Spektren [61, 62] kann auf den Einbau einer vertikalen Blende zwischen Phosphorschirm und PMT verzichtet werden, Abbildung 4.11 (c). Hier bietet die Kamera zudem den Vorteil, dass das dopplerverbreiterte (Integration über den gesam-

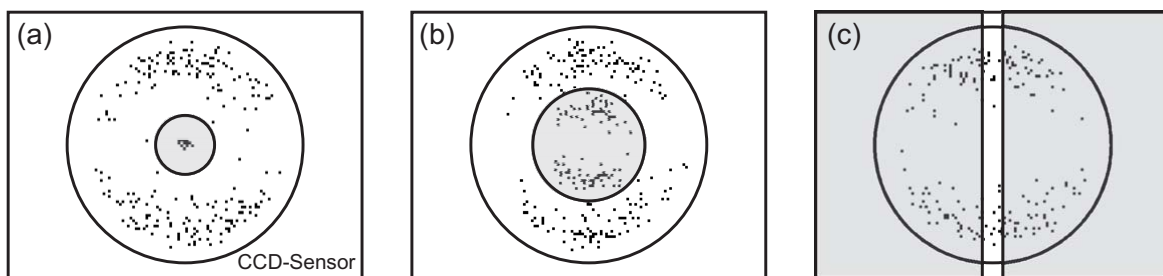


Abb. 4.11: Aufnahme von REMPI-Spektren mit der CCD-Kamera um Fragmente aus der thermischen Dissoziation abzutrennen (a), in Produktkanäle aufzuspalten (b) und dopplerfrei aufzuzeichnen (c).

ten CCD-Chip) und das dopplerfrei Spektrum (Integration über den weißen Bereich) gleichzeitig aufgezeichnet werden können.

Mit der Kamera können die in Abschnitt 3.4 beschriebenen 3d-REMPI-Spektren aufgezeichnet werden. Hierzu werden in jedem Bild die Polarkoordinaten (R, α) der Leuchtereignisse nach der EC-Methode M0 ermittelt. Jeder Leuchtfleck wird als ein Ereignis gezählt und in der entsprechenden Spalte (λ) und Zeile (R bzw. α) des R - λ -Maps bzw. α - λ -Maps aufaddiert. Zusätzlich zu den R - λ -Maps und α - λ -Maps ist im Messprogramm die Möglichkeit implementiert, die kartesischen Koordinaten der Ereignisse in Form einer zweidimensionalen (x, y) - λ -Matrix zu speichern. Die Spalten bezeichnen die Wellenlänge und die Zeilen die (x, y) -Koordinate. In der $(2n)$ -ten Zeile ist die x -Koordinate und in der $(2n + 1)$ -ten Zeile die y -Koordinate des n -ten Ereignisses abgespeichert.

4.8.3 Aufnahme von Produktausbeutespektren

Ebenso wie bei der REMPI-Spektroskopie kann das Ionensignal bei der Aufnahme von Produktausbeutespektren integral oder orts aufgelöst detektiert werden, vgl. Abschnitt 4.8.2. Letzteres enthält die zusätzliche Information der Geschwindigkeitsauflösung.

Wird für die Ionisation der Photolysefragmente ein verglichen mit der Dopplerbreite sehr schmalbandiger Laser verwendet, zeigt eine Spalte (λ) der 3d-Produktausbeutespektren (R - λ -Map bzw. α - λ -Map) nicht die vollständige Radial- bzw. Winkelvertei-

lung. Nur diejenigen Fragmente werden ionisiert und nachgewiesen, deren Zwischenzustand aufgrund der Dopplerverschiebung resonant mit der Energie des Ionisationslasers ist. Am Maximum des REMPI-Übergangs werden nur diejenigen Fragmente detektiert, welche keine Geschwindigkeitskomponente in Richtung der Laserstrahlachse aufweisen, siehe Gleichung (3.9). Soll in den 3d-Produktausbeutespektren die gesamte Fragmentverteilung aufgezeichnet werden, was für die exakte Bestimmung partieller Absorptionsquerschnitte notwendig ist, muss bei jeder angefahrenen Photolysewellenlänge der Ionisationslaser zusätzlich über das Dopplerprofil der REMPI-Resonanz abgestimmt werden. Alle Ereignisse werden dabei in der gleichen Spalte (λ) des R - λ -Maps bzw. α - λ -Map aufaddiert (λ bezeichnet die Photolysewellenlänge). Da in den Messungen zu dieser Arbeit die spektrale Bandbreite des Ionisationslasers in der Größenordnung der Dopplerverschiebung der untersuchten Photolysefragmente liegt, wurde auf diese zeitaufwändige Prozedur verzichtet.

4.8.4 Aufnahme von TOF-Massenspektren und Molekularstrahlprofilen

Die Messung von TOF-Massenspektren oder Molekularstrahlprofilen erfolgt mit Photolyse- und Ionisationslaser, welche auf einer Wellenlänge festgehalten sind. Letzterer wird auf das Maximum eines REMPI-Resonanz abgestimmt. Zur Aufnahme von Massenspektren wird die Zeitverzögerung der MCP-Aktivierung gegenüber dem Ionisationslaserpuls schrittweise erhöht. Molekularstrahlprofile werden durch schrittweises Erhöhen der Zeitverzögerung t_D zwischen dem Triggerpuls an die Düsen-Steuerung und dem Triggerpuls an die Laser aufgezeichnet. Ebenso wie bei der Aufnahme von REMPI-Spektren kann in beiden Fällen das Signal integral oder orts aufgelöst detektiert werden, vgl. Abschnitt 4.8.2. Letzteres registriert zusätzlich die Geschwindigkeitsinformation der Photolysefragmente. Wird für die Ionisation der Photolysefragmente ein bezüglich der Dopplerbreite sehr schmalbandiger Ionisationslaser verwendet, zeigt eine Spalte (t) der 3d-Spektren (R - t -Map bzw. α - t -Map) nicht die vollständige Radial- bzw. Winkelverteilung. Analog der Aufnahme partieller Absorptionsquerschnitte muss dann bei jeder Zeit t zusätzlich über das Dopplerprofil des REMPI-Übergangs abgestimmt werden.

5 Datenanalyse

5.1 Velocity-Map Ion-Images

5.1.1 Bildkorrektur

Bevor eine Auswertung der aufgezeichneten Ion-Images erfolgen kann, müssen die Rohbilder korrigiert werden. Von entscheidender Bedeutung ist hierbei die Bestimmung des Mittelpunkts des Ion-Images welcher nicht im Zentrum des CCD-Chips liegen muss. Zudem muss ein eventuell auftretender Offset von den Bildern subtrahiert werden, siehe Abschnitt 6.2.1.

Die präziseste Justage der Velocity-Map Ion-Imaging Apparatur kann nicht sicherstellen, dass der Mittelpunkt der Projektion der Fragmentverteilung mit der Mitte des CCD-Chips der Kamera übereinstimmt. Selbst kleinste Abweichungen in der Ausrichtung der Ionenoptik, bedingt z.B. durch Temperaturschwankungen im Labor, führen zu einer merklichen Verschiebung der Projektion auf dem CCD-Chip. Die Analyse muss jedoch vom Zentrum des Ion-Images ausgehen. Abbildung 5.1 zeigt die Analyse eines simulierten Ion-Images (500×500 Pixel) mit (a) exaktem Mittelpunkt (250/250 Pixel) und (b) verschobenem Mittelpunkt (255/255 Pixel). Schon diese kleine Verschiebung um 1 % hat in der abgeleiteten Geschwindigkeitsverteilung einen drastischen Fehler der Halbwertsbreite zur Folge, der sich in der kinetischen Energie quadriert. Die Ausrichtung der Fragmentverteilung bezüglich des CCD-Chips der Kamera kann auf mehrere Arten erfolgen. Die Ionenoptik kann drehbar gelagert werden [31]. Des Weiteren können Hilfselektroden spezieller Geometrie (Ablenkelektroden) in der TOF-Region platziert werden [63–66]. Diese beiden Methoden stehen in der verwendeten Apparatur nicht zur

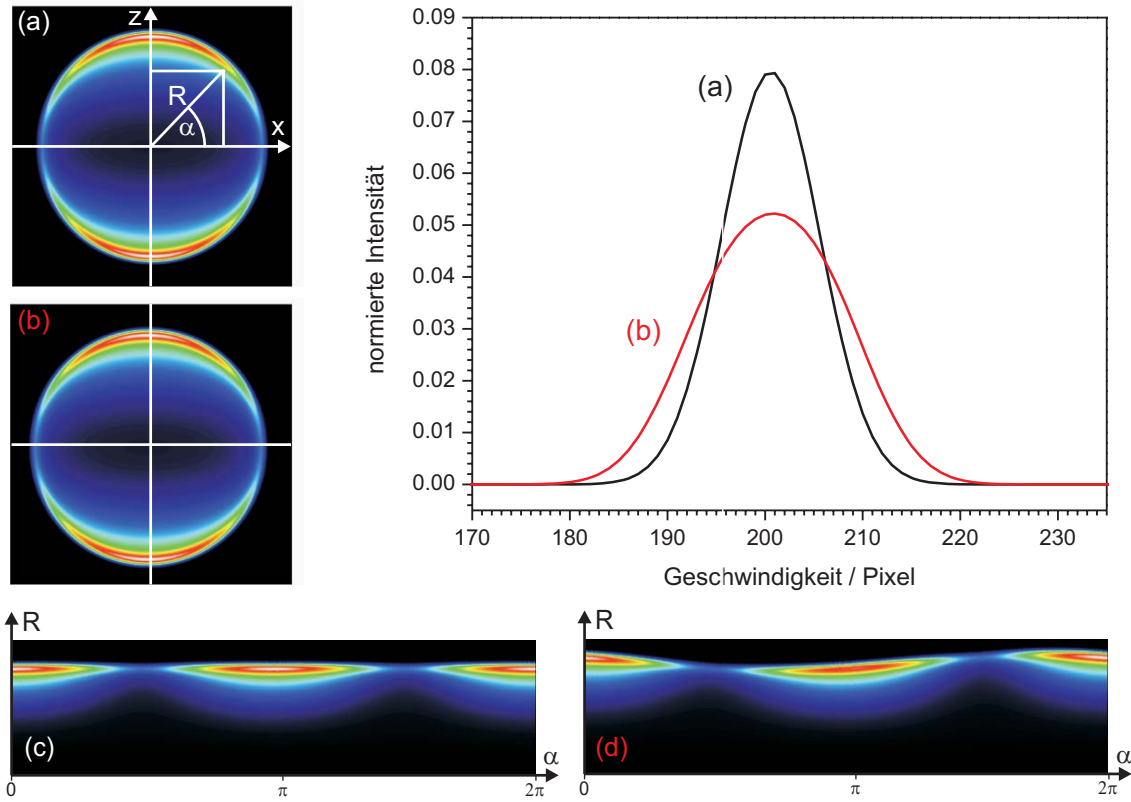


Abb. 5.1: Geschwindigkeitsverteilung eines simulierten Ion-Images (500×500 Pixel) mit (a) exaktem ($250/250$ Pixel) und (b) um 5 Pixel verschobenem Mittelpunkt ($255/255$ Pixel). (c) und (d) zeigen die Bilder nach der Transformation in Polarkoordinaten.

Verfügung. Stattdessen wird der Mittelpunkt nachträglich in den Ion-Images bestimmt. Hierzu wurden verschiedene Algorithmen erprobt. Als besonders exakt und zuverlässig hat sich die im Folgenden beschriebene Methode der Transformation des CCD-Bildes in Polarkoordinaten erwiesen.

5.1.1.1 Mittelpunkt

Die Position des Mittelpunkts eines Ion-Images wird folgendermaßen festgelegt. Das Bild $I(x, z)$ wird in Polarkoordinaten $I(R, \alpha)$ transformiert

$$R = \sqrt{x^2 + z^2} \quad (5.1)$$

$$\alpha = (\text{sgn}z + 1 - |\text{sgn}z|) \cdot \arccos \frac{x}{\sqrt{x^2 + z^2}} \quad (5.2)$$

$$dA = r dr d\alpha. \quad (5.3)$$

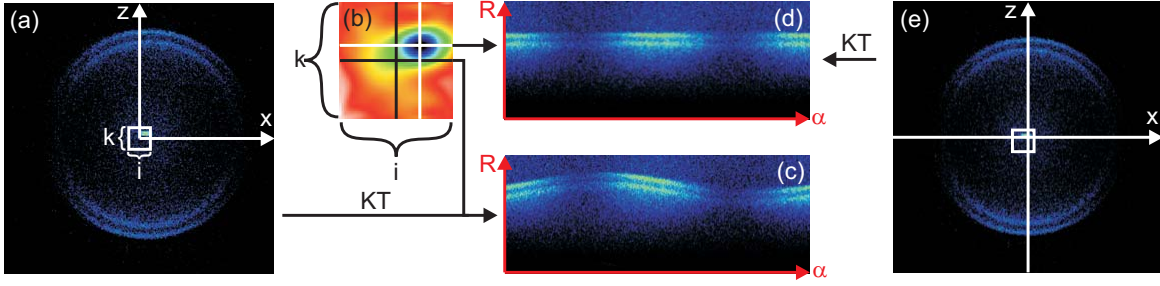


Abb. 5.2: Bestimmung des Mittelpunkts in einem Ion-Image (a) der NO-Fragmente aus der Photolyse von NO_2 bei 225 nm mit Hilfe der iterativen Mittelpunktbestimmung. Durch Koordinatentransformation (KT) wird die Hyperfläche (b) der gewichteten Standardabweichungen σ_w erzeugt. Das Minimum in der Hyperfläche zeigt die Koordinaten des Mittelpunkts an. (c) und (d) zeigen die Bilder vor und nach der Mittelpunktbestimmung in Polarkoordinaten.

Durch diese Modifikation werden isoradiale Intensitätsprofile in horizontal-lineare Profile transformiert. Das gilt nur dann, wenn vom exakten Zentrum der Radialverteilung ausgegangen wird. Wird jedoch ein falsches Zentrum angenommen, weist die Polardarstellung die in Abb. 5.1 (d) dargestellte Modulation (Wellenform) auf. In dem Ion-Image muss also die Position des Mittelpunkts solange angepasst werden, bis in $I(R, \alpha)$ eine lineare Ausrichtung gegeben ist. Dies kann manuell oder mittels eines iterativen Verfahrens erfolgen.

Für das iterative Verfahren wird um den geschätzten Mittelpunkt der Verteilung ein $k \times i$ großer Bereich vorgegeben. Jeder Punkt P_{ki} in diesem Bereich wird als potentieller Mittelpunkt angenommen, von dem aus zu $I(R, \alpha)$ transformiert wird. In jeder $I(R, \alpha)$ -Darstellung wird in jeder Spalte (α) der Maximalwert M bestimmt und von diesen die Standardabweichung σ_m errechnet. Für die Berechnung von σ_m gelten folgende Einschränkungen. Es werden nur diejenigen Maximalwerte M herangezogen, die (i) über einem vorgegebenen Schwellwert S (abtrennen des Grundrauschens) und (ii) in einem festgelegten Radialbereich $R_j \leq R \leq R_l$ (abtrennen weiterer Verteilungen) liegen. Als Maß für die Linearität wird die gewichtete Standardabweichung σ_w herangezogen, wobei N die Anzahl der zur Berechnung von σ_m verwendeten Maximalwerte M darstellt

$$\sigma_w = \frac{\sigma_m}{N}. \quad (5.4)$$

Die σ_w -Werte spannen eine Hyperfläche auf, aus deren Minimum die Koordinaten des

Mittelpunkts folgen. Die iterative Mittelpunktbestimmung hat sich in der Praxis als sehr robust und zuverlässig erwiesen. Selbst bei stark verrauschten Bildern wird die Position des Mittelpunkts exakt ermittelt. Abbildung 5.2 zeigt ihre Anwendung auf ein intensitätsschwaches Ion-Image der NO-Fragmente aus der Photolyse von NO₂ bei 225 nm.

5.1.1.2 Offset

Wie im Abschnitt 6.2.1 beschrieben, kann in den konventionell aufgezeichneten Ion-Images ein Offset auftreten. Da dieser in die Auswertung wie eine zusätzliche Fragmentverteilung einbezogen würde, muss er zuvor bestimmt und abgezogen werden. Ist die Intensität des zu untersuchenden Ionensignals im Randbereich des Phosphorschirms vernachlässigbar, d.h. die Projektion der größten Newtonkugel kleiner als der Durchmesser des Phosphorschirms, kann der Offset dem Mittelwert der Intensität aller Bildelemente auf dem Kreisbogen πL gleichgesetzt werden, wobei L den Durchmesser der Abbildung des Phosphorschirms auf dem CCD-Chip darstellt, siehe Abbildung 5.3. Ist im Randbereich des Phosphorschirms die Intensität des Ionensignals nicht vernachlässigbar, kann der Offset auch dem Mittelwert aller Bildelemente, welche nicht durch den runden Phosphorschirm belichtet wurden, gleichgesetzt werden, roter Bereich in Abbildung 5.3. Jedoch ist in diesem Bereich das Hintergrundsignal geringer als im aktiven Bildbereich, was einen zu kleinen Wert für den Offset ergibt. In einem Einzelbild ist der geringere Offset nicht bemerkbar, in der Summe vieler Einzelbilder jedoch

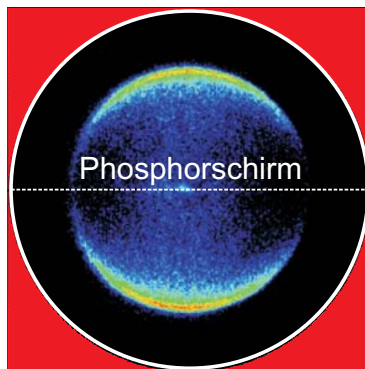


Abb. 5.3: Verschiedene Möglichkeiten der Offsetkorrektur.

merklich. Diese Methode führt dementsprechend nur zum richtigen Offset, wenn das Ion-Image aus nur wenigen Einzelbildern aufgebaut ist. Mit dem Messprogramm MPII können konventionelle Ion-Images \mathbf{I} und Ion-Images nach den Event-Count-Verfahren \mathbf{E} gleichzeitig aufgezeichnet werden. Da in letzteren methodenbedingt kein Offset auftritt, kann der Offset a in den konventionellen Ion-Images durch lineare Anpassung

$$\mathbf{I} = a + b * \mathbf{E} \quad (5.5)$$

bestimmt werden. Beim direkten Fit an das Ion-Image kann der Offset als zusätzlicher Fit-Parameter eingeführt werden und eine vorherige Korrektur in den Ion-Images demnach unterbleiben, vgl. Abschnitt 5.1.2.4.

5.1.1.3 Rauschminderung

Aufgrund äußerer Umstände tritt bei einigen Messungen stark erhöhtes Dunkelstromrauschen des CCD-Sensors auf, siehe Kapitel 6.2.1. Dies führt zu einer starken Zunahme an Pixelfehlern in den Ion-Images. Diese können aufgrund ihres hohen Kontrasts jedoch gefunden und korrigiert werden. Hierzu wird die Bildmatrix in quadratische Untermatrizen der Kantenlänge l eingeteilt. Von den l^2 Bildpunkten werden die 20 % intensivsten Werte gelöscht und aus den restlichen Punkten der Mittelwert m und die Standardabweichung σ berechnet. Jeder der l^2 Bildpunkt, welcher nicht in dem Intervall $m \pm a \cdot \sigma$ liegt, wird als Pixelfehler identifiziert. Die Kantenlänge l und der multiplikative

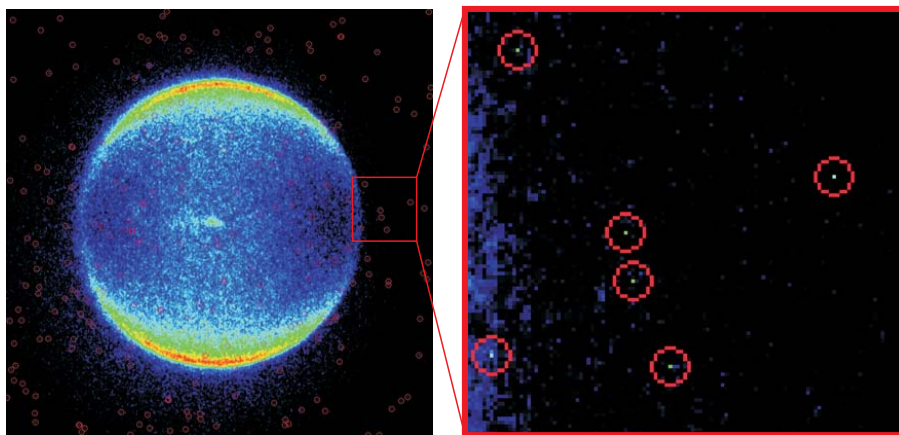


Abb. 5.4: Dunkelstromrauschen in einem Ion-Image.

Faktor a müssen dabei dem jeweiligen Bildinhalt angepasst werden. Die fehlerhaften Pixel werden zur Korrektur auf den Mittelwert der sie umgebenden Bildpunkte gesetzt. Abbildung 5.4 zeigt ein Ion-Image der NO-Fragmente aus der Photolyse von NO_2 bei 225 nm. Während der Aufnahme wurde eine Temperaturschwankung am CCD-Element von 1 °C registriert. Die roten Ringe zeigen die aufgefundenen Pixelfehler an ($l = 3$, $a = 10$).

Die Projektion der Fragmentverteilung ist bezüglich der x - und z -Achse spiegelsymmetrisch, siehe Kapitel 2.2.1. Alle vier Quadranten eines Ion-Images enthalten daher die gleichen Informationen. Durch Mittelwertbildung wird das Signal zu Rausch-Verhältnis um den Faktor 2 verbessert.

5.1.2 Rückgewinnung der Fragmentverteilung

Das Ion-Image ist die Projektion einer dreidimensionalen Fragmentverteilung auf den zweidimensionalen Detektor. Wie in Kapitel 2.2.1 gezeigt, führt die Photolyse mit linear polarisiertem Licht zu einer um den Feldvektor \vec{E} zylindersymmetrischen Fragmentverteilung. Dank dieser Zylindersymmetrie kann eine Rekonstruktion der dreidimensionalen Fragmentverteilung aus der zweidimensionalen Projektion erfolgen. Mathematisch wird die Projektion durch die Abel-Transformation und die Rückgewinnung durch die Abel-Inversion beschrieben.

Im Gegensatz zur Abel-Transformation führt die Abel-Inversion bei der Anwendung auf reale Bilder zu einer Verstärkung und Konzentration des Rauschens um die Symmetrieachse. Um dieses Problem zu lösen, gibt es verschiedene mathematische Lösungsansätze [4, 15, 47, 67–81]. Diese sind in drei Kategorien einteilbar. In der Ersten findet man Verfahren wie die Matrix-Methode [70], das Fourier-Hankel Verfahren [74] oder das Onion-Peel Verfahren [78], in welchen die Abel-Inversion mit speziellen mathematischen Ansätzen explizit ausgeführt wird. Mit diesen Verfahren ist es aber meist nicht möglich, das Rauschen ohne Verlust an Auflösung zu vermindern. Man kann jedoch, wie auch in dieser Arbeit gezeigt, das Rauschen im invertierten Image durch speziellen Filter (FFT-Filter, SVD-Filter) ohne Auflösungsverluste herabsetzen. In der zweiten Kategorie sind die Verfahren, welche die Abel-Inversion nicht explizit ausführen, sondern das

Konzept der Vorwärtsfaltung verwenden. Hierbei wird durch Abel-Transformation einer Testfunktion die Projektion simuliert und mit dem gemessenen Ion-Image verglichen. Die Parameter der Testfunktion werden solange iterativ angepasst, bis eine hinreichende Übereinstimmung zwischen Projektion und Ion-Image vorliegt. In der dritten Kategorie sind Verfahren wie BASEX [68] oder pBASEX [72]. Hier wird die Projektion mit einem kompletten Satz von Funktionen (Basissatz), deren inverse Abel-Transformationen bekannt sind, angepasst.

5.1.2.1 Abel-Transformation und Abel-Inversion

Der mathematische Zusammenhang eines beliebigen zylindersymmetrischen Objekts und seiner zweidimensionalen Projektion ist durch die Abel-Transformation bzw. Abel-Inversion gegeben. Dies ist in Abbildung 5.5 anhand einer um \vec{E} zylindersymmetrischen Fragmentverteilung schematisch dargestellt. Die z -Achse ist parallel zum elektrischen Feldvektor \vec{E} und die dreidimensionale Fragmentverteilung $f(x, y, z)$ wird auf die xz -

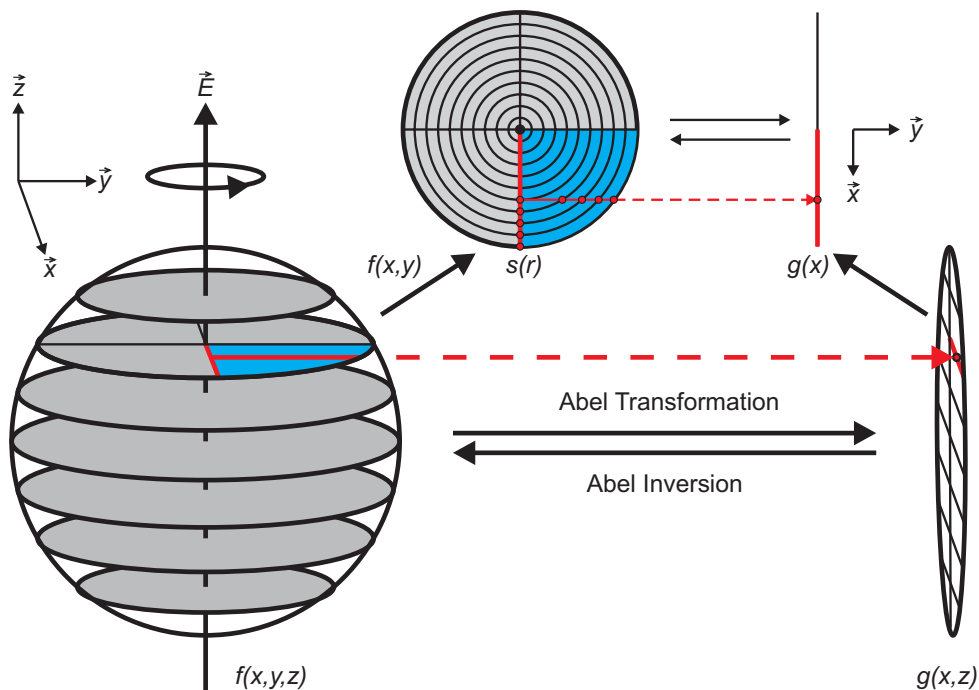


Abb. 5.5: Zusammenhang zwischen der zylindersymmetrischen Fragmentverteilung $f(x, y, z)$ und ihrer Projektion $g(x, z)$ auf dem Detektor.

Ebene abgebildet. Die Projektion $g(x, z)$ ist dann durch den Ausdruck

$$g(x, z) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y, z) dy \quad (5.6)$$

gegeben. Jeder zur Symmetrieachse senkrechte Schnitt $f(x, y, z_0) = f(x, y)$ wird auf eine Zeile $g(x, z_0) = g(x)$ projiziert. Für jede Zeile kann daher

$$g(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x, y) dy \quad (5.7)$$

geschrieben werden. Aufgrund der Zylindersymmetrie gilt

$$g(x) = 2 \int_0^{\infty} s(\sqrt{x^2 + y^2}) dy, \quad (5.8)$$

mit $s(\sqrt{x^2 + y^2}) = f(x, y)$. Durch Übergang zu Polarkoordinaten ($r^2 = x^2 + y^2$) wird daraus

$$g(x) = 2 \int_x^{\infty} \frac{s(r) r dr}{\sqrt{r^2 - x^2}}. \quad (5.9)$$

Diese Gleichung wird als Abel-Transformation bezeichnet. Die inverse Abel-Transformation oder Abel-Inversion ermittelt $s(r)$ aus $g(x)$ und ist nach [74] durch den Ausdruck

$$s(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^{\infty} \frac{dg(x)}{dx} \frac{dx}{\sqrt{x^2 - r^2}} \quad (5.10)$$

gegeben. In der Praxis ist die Rekonstruktion von $s(r)$ nach Gleichung 5.10 problematisch. Zum einen existiert an der unteren Integrationsgrenze ($r = x$) eine Singularität, zum anderen stellt die Ableitung $\frac{dg(x)}{dx}$ bei geringem Signal zu Rausch-Verhältnis ein Problem dar. Dies führt zu einer Verstärkung und Konzentration des Rauschens um die Symmetrieachse des invertierten Bildes.

5.1.2.2 Matrix-Methode

In Abbildung 5.6 ist ein zur Symmetrieachse senkrechter Schnitt $f(x, y)$ durch die Fragmentverteilung $f(x, y, z)$ dargestellt. Dieser wird in konzentrische Ringe mit Radien r ($R_{k-1} > r > R_k, k = 1 \dots N$) unterteilt. Das Intensitätsprofil innerhalb eines Rings s_k ist aufgrund der Zylindersymmetrie konstant. Entlang einer Geraden durch die Symmetrieachse erhält man eine diskrete Intensitätsverteilung, welche der kontinuierlichen Verteilung $s(r)$ in den Gleichungen (5.9) und (5.10) entspricht. Ein Intensitätswert g_k

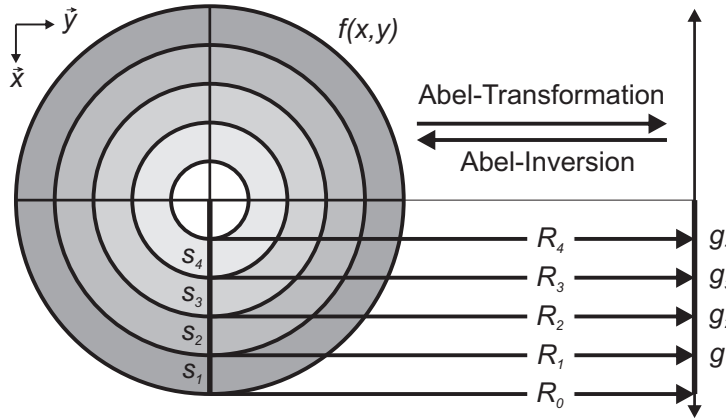


Abb. 5.6: Abel-Transformation und Inversion mit der Matrix-Methode.

der Projektion lässt sich aus den Intensitäten s_i der rotationssymmetrischen Verteilung wie folgt berechnen

$$g_k = \sum_{i=1}^k 2 \left(\sqrt{R_{i-1}^2 - R_k^2} - \sqrt{R_i^2 - R_k^2} \right) \cdot s_i = \sum_{i=1}^k a_{ki} \cdot s_i. \quad (5.11)$$

Für die Projektion, bestehend aus N Intensitätswerten g_k , ergibt sich ein Gleichungssystem. Dieses kann in Matrixdarstellung als

$$\begin{pmatrix} g_1 \\ g_2 \\ \vdots \\ g_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ a_{21} & a_{22} & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{N1} & a_{N2} & a_{N3} & \cdots & a_{NN} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ \vdots \\ s_N \end{pmatrix} \quad (5.12)$$

formuliert werden. Der Vektor \vec{g} der Projektionswerte g_k ergibt sich aus der Multiplikation der Matrix \mathbf{A} der Koeffizienten a_{ki} mit dem Vektor \vec{s} der s_i Werte

$$\vec{g} = \mathbf{A} \cdot \vec{s}. \quad (5.13)$$

Diese Gleichung stellt die Abel-Transformation aus Gleichung (5.9) dar. Die inverse Abel-Transformation aus Gleichung 5.10 lässt sich mit der inversen Koeffizientenmatrix \mathbf{A}^{-1} berechnen

$$\vec{s} = \mathbf{A}^{-1} \cdot \vec{g}. \quad (5.14)$$

\mathbf{A} ist eine untere Dreiecksmatrix. Daher kann \vec{s} auch ohne Inversion von \mathbf{A} durch sukzessive Substitution berechnet werden. Da \mathbf{A} eine fast singuläre Matrix darstellt, wird auch hier das Rauschen um die Symmetrieachse des invertierten Bildes stark verstärkt.

5.1.2.3 Filter

Die direkten Abel-Inversions-Verfahren verstärken und konzentrieren das Rauschen um die Symmetrieachse der Fragmentverteilung. Um diesen Effekt zu mindern, kann das Rauschen im Ion-Image durch spezielle Verfahren, wie z.B. Pass-Filter, SVD-Zerlegung oder Glättungsalgorithmen, reduziert werden. Das bekannteste Beispiel hierfür ist das Fourier-Hankel-Verfahren. Hier wird die Abel-Inversion in eine Fourier- und anschließende inverse Hankel-Transformation zerlegt. Nach der Fourier-Transformation können hohe Frequenzen abgetrennt und so das Rauschen vermindert werden. Die Kehrseite dieser Verfahren ist, dass neben dem Rauschen auch die Auflösung verringert wird. Eine andere Möglichkeit besteht darin, zuerst die Abel-Inversion am Ion-Image auszuführen und im Anschluss das Rauschen aus der Fragmentverteilung zu extrahieren. Im Folgenden werden zwei Filter vorgestellt, welche auf die (Θ, r) -Darstellung der Verteilungsfunktion wirken und keinen Verlust an Auflösung zur Folge haben. In den gezeigten Beispielen wird die (Θ, r) -Darstellung der Fragmentverteilung durch Abel-Inversion mit der Matrix-Methode und anschließende Koordinatentransformation aus dem simulierten Ion-Image in Abbildung 5.14 (b) erzeugt.

FFT-Filter Eine beliebige Zeile $r = r_0$ der Fragmentverteilung in der (Θ, r) -Darstellung ist durch eine Funktion der Form

$$f(r_0, \Theta) = f(\Theta) = A[1 + \beta P_2(\cos \Theta)] \quad (5.15)$$

gegeben, siehe Kapitel 2.2.1. Mit $\cos^2 \Theta = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos(2\Theta)$, $B = A + \frac{A\beta}{4}$ und $C = \frac{3A\beta}{4}$ kann Gleichung (5.15) in die Form

$$f(\Theta) = B + C \cos(2\Theta) \quad (5.16)$$

gebracht werden. Aus den Parametern B und C ergibt sich der Anisotropieparameter β zu

$$\beta = \frac{4C}{3B - C}. \quad (5.17)$$

Die Fouriertransformierte von Gleichung (5.16) enthält zwei Frequenzbeiträge bei $\omega = 0$ und $\omega = 1$, aus deren reellen Amplituden $A(\omega_0)$ und $A(\omega_1)$ die Parameter B und C

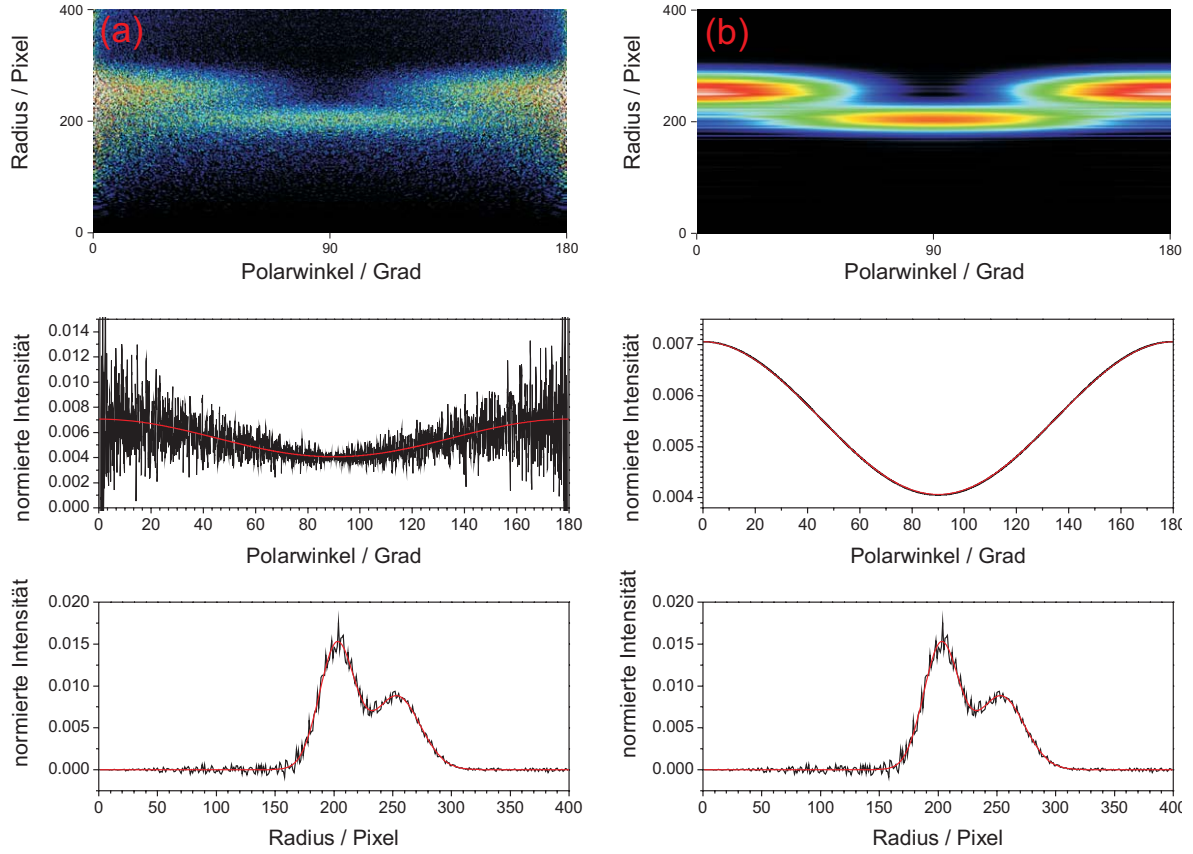


Abb. 5.7: Reduktion des Rauschens mit Hilfe der Fouriertransformation. Bild (a) zeigt eine simulierte, verrauschte Fragmentverteilung in der Θr -Darstellung. Die Anwendung des FFT-Filters führt zur bereinigten Verteilung (b). Die schwarzen Kurven unter den Bildern zeigen den jeweiligen Radial- und Winkelanteil der Verteilungsfunktion. Die rote Kurve zeigt die exakten Verteilungsfunktionen.

berechnet werden können. Für die zweiseitige Fouriertransformation gilt

$$B = A(\omega_0) \quad (5.18)$$

$$C = 2A(\omega_1) \quad (5.19)$$

$$\beta = \frac{8A(\omega_1)}{3A(\omega_0) - 2A(\omega_1)}. \quad (5.20)$$

Der FFT-Filter verwendet die „Fast Fourier Transformation“ um $f(\Theta, r)$ zeilenweise in den „Frequenzbereich“ zu überführen. Im Anschluss werden die Amplituden aller Frequenzbeiträge mit Ausnahme von $A(\omega_0)$ und $A(\omega_1)$ auf Null gesetzt. Die Rücktransformation in den „Zeitbereich“ erfolgt mit Hilfe der inversen Fouriertransformation FFT^{-1} . Aus den Amplituden $A(\omega_0)$ und $A(\omega_1)$ wird für jede Zeile der Anisotropie-

parameter errechnet, wodurch man die radienabhängige Anisotropie $\beta(r)$ erhält. Sind mehrere Fragmentverteilungen überlagert, ändert sich Gleichung (5.16) zu

$$f(\Theta) = \sum_{i=1}^N [B_i + C_i \cos(2\Theta)] = \left(\sum_{i=1}^N B_i \right) + \left(\sum_{i=1}^N C_i \right) \cos(2\Theta). \quad (5.21)$$

Aus den Amplituden $A(\omega_0)$ und $A(\omega_1)$ ergibt sich mit Gleichung (5.20) für jede Zeile der mittlere Anisotropieparameter β_m und man erhält die radienabhängige, mittlere Anisotropie $\beta_m(r)$.

Abb. 5.7 zeigt die Anwendung des FFT-Filters auf eine verrauschte Fragmentverteilung, errechnet aus dem simulierten Image in Abb. 5.14 (b). Verglichen mit der Ursprungsverteilung zeigt das gefilterte Bild ein viel besseres Signal zu Rausch-Verhältnis. Das durch die Abel-Inversion verursachte Rauschen wird weitgehend eliminiert. Aufgrund der zeilenweisen Ausführung der Filterung erfolgt die Rauschreduktion im Winkelanteil der Fragmentverteilung, das Signal zu Rausch-Verhältnis im Radialanteil wird nicht wesentlich verbessert. Abb. 5.8 zeigt die aus $A(\omega_0)$ und $A(\omega_1)$ berechnete mittlere Anisotropie $\beta_m(r)$. In Bereichen mit hohem Rauschanteil, d.h. kleiner Signalintensität, ist die Anisotropieverteilung aufgrund ihrer Berechnung über Gl. (5.20) ebenfalls stark

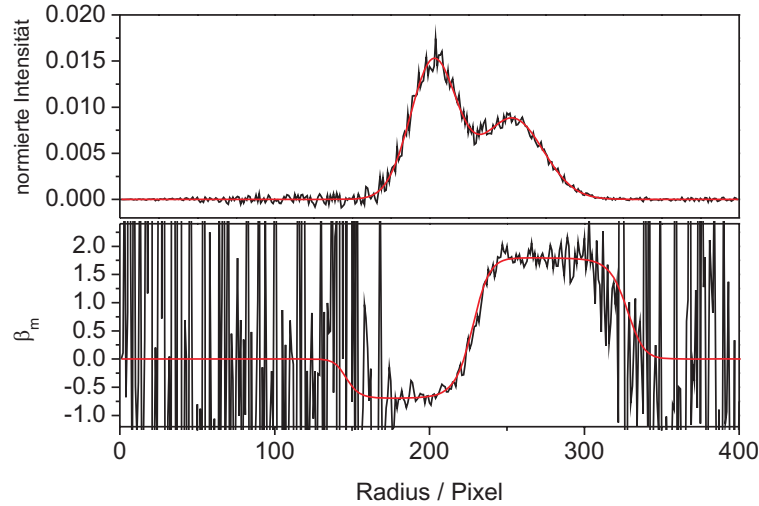


Abb. 5.8: Mit Hilfe der Fouriertransformation bestimmte Anisotropie $\beta_m(r)$ der Fragmentverteilung aus Abbildung 5.7 (a). Zum Vergleich ist darüber der Radialanteil der Verteilungsfunktion dargestellt. Die roten Kurven zeigen die exakten Verteilungsfunktionen aus der Simulation ohne Rauschen.

verrauscht. In Bereichen höherer Signalintensität nimmt das Rauschen stark ab und es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit der exakten Verteilungsfunktion.

Die Fouriertransformation bietet die Möglichkeit, die Verteilung auf Fragmente aus einer eventuell auftretenden Mehr-Photonen-Dissoziation zu überprüfen. Wie aus Gleichung (2.11) folgt, treten dann in der transformierten Verteilung neben den zwei Frequenzbeiträgen $A(\omega_0)$ und $A(\omega_1)$ auch merklich Beiträge bei höheren Frequenzen auf. Der Filter kann auch auf Mehr-Photonen-Dissoziationen erweitert werden. Hierzu müssen nur die entsprechenden Frequenzbeiträge mitberücksichtigt werden. Aus den Beiträgen können dann die entsprechenden Anisotropieparameter berechnet werden.

SVD-Filter Die Fragmentverteilung $f(\Theta, r)$ ist eine $N \times M$ Matrix \mathbf{D} mit $M > N$. Sie kann eindeutig in folgender Weise zerlegt werden

$$\mathbf{D} = \mathbf{U}\mathbf{W}\mathbf{V}^t. \quad (5.22)$$

\mathbf{U} ist eine $N \times M$ Matrix und enthält die radiale Information. \mathbf{V}^t ist die transponierte der quadratischen $M \times M$ Matrix \mathbf{V} und enthält die Winkelinformation. \mathbf{W} ist eine diagonale, quadratische $M \times M$ Matrix, deren Diagonalelemente W_k Wichtungsfaktoren darstellen. Im Folgenden sollen die Matrizen \mathbf{U} , \mathbf{V}^t und \mathbf{W} nach ihrer Relevanz für die Rekonstruktion, abzulesen an den Wichtungsfaktoren W_k , geordnet sein. Die Spalten der Matrizen \mathbf{U} und \mathbf{V} sind orthogonal und normiert

$$\mathbf{U}^t\mathbf{U} = \mathbf{V}^t\mathbf{V} = \mathbf{1}. \quad (5.23)$$

Da \mathbf{V} quadratisch ist, gilt ebenso

$$\mathbf{V}\mathbf{V}^t = \mathbf{1}. \quad (5.24)$$

Besteht die Fragmentverteilung aus der Überlagerung von K Einzelverteilungen, sind genau K der Wichtungsfaktoren W_k von Null verschieden

$$W_1 \geq W_2 \geq \dots \geq W_K \quad (5.25)$$

$$W_{K+1} = W_{K+2} = \dots = W_M = 0. \quad (5.26)$$

Enthält die Matrix \mathbf{D} Rauschen, gilt Gleichung (5.26) nicht mehr exakt. Man kann nun die Daten mit den ersten C Wichtungsfaktoren rekonstruieren

$$\mathbf{D}^{(C)} = \mathbf{U}\mathbf{W}^{(C)}\mathbf{V}^t \quad (5.27)$$

und die Standardabweichung zu den tatsächlichen Daten \mathbf{D} bestimmen

$$\sigma^{(C)} = \|\mathbf{D} - \mathbf{D}^{(C)}\|. \quad (5.28)$$

Durch Auftragung von $\sigma^{(C)}$ gegen C kann man die Nummer des ersten Wichtungsfaktors bestimmen, welcher zu keiner merklichen Verbesserung mehr führt und erhält einen Schätzwert für K . Die Matrix $\mathbf{D}^{(\mathbf{K})}$ stellt eine auf K Einzelverteilungen reduzierte Datenmatrix dar, aus der das Rauschen weitgehend herausprojiziert wurde.

Das starke Rauschen um die Symmetrieachse der Fragmentverteilung ist ein so intensiver Beitrag, dass es mit Hilfe der Singulärwertzerlegung nicht aus $f(\Theta, r)$ eliminiert werden kann. Aufgrund der Positionierung des Rauschens um 0° , bzw. 180° kann die Singulärwertzerlegung jedoch an einer um X Spalten beschnittenen Datenmatrix $\mathbf{D}^{(\mathbf{X})}$ ausgeführt werden. Die abgetrennten Spalten können durch einen Patch ersetzt und iterativ angepasst werden. Als Patch eignen sich z.B. extrapolierte Werte aus einem zeilenweisen Fit an die Matrix $\mathbf{D}^{(\mathbf{X})}$ mit der Funktion (5.15). Eine elegante Methode ist es, den Patch aus der FFT-gefilterten Datenmatrix abzuleiten, vgl. Abschnitt 5.1.2.3.

Eine sehr effektive Möglichkeit, das Rauschen aus den Bildern zu eliminieren ist die Kombination des SVD- mit dem FFT-Filter. Man führt die Singulärwertzerlegung an der beschnittenen Matrix $\mathbf{D}^{(\mathbf{X})}$ aus und passt den Patch, abgeleitet aus der FFT-gefilterten Datenmatrix \mathbf{D} , iterativ an. Im Anschluss wird an der so gewonnenen Matrix \mathbf{D}^* der SVD- und danach der FFT-Filter angewendet. Abbildung 5.9 zeigt das Ergebnis dieses Verfahrens am Beispiel der Fragmentverteilung aus Abbildung 5.7 (a), welche aus dem simulierten Image in Abbildung 5.14 (b) errechnet wurde. Verglichen mit den Ursprungsdaten zeigt die gefilterte Verteilung ein wesentlich besseres Signal zu Rausch-Verhältnis. Ebenso ist eine Verbesserung bezüglich des reinen FFT-Filters in Abbildung 5.7 (b) zu erkennen. Aufgrund der zeilenweisen Ausführung des nachgeschalteten FFT-Filters zeigt der Winkelanteil der Fragmentverteilung kein Rauschen. Im Radialanteil wird das Signal zu Rausch-Verhältnis, verglichen mit dem reinen FFT-Filter, verbessert.

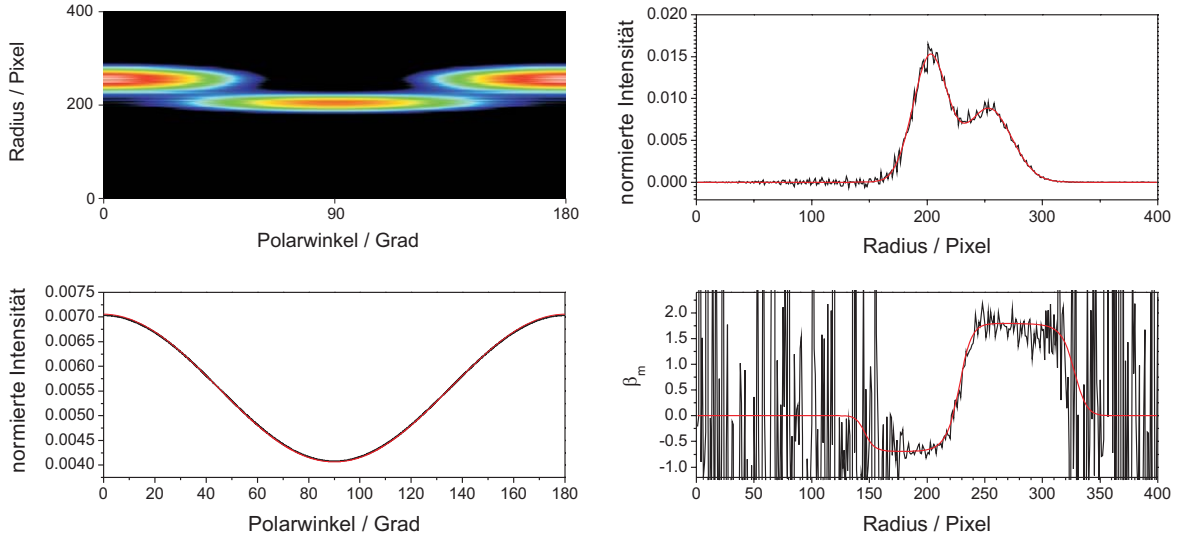


Abb. 5.9: Reduktion des Rauschens der in Abbildung 5.7 (a) dargestellten Fragmentverteilung mit Hilfe der Kombination aus SVD- und FFT-Filter. Ebenfalls dargestellt ist der jeweilige Radial- und Winkelanteil der Verteilungsfunktion sowie die radienabhängige Anisotropie $\beta_m(r)$. Die roten Kurven zeigen die exakten Verteilungsfunktionen aus der Simulation ohne Rauschen.

5.1.2.4 Direkter Fit an das Ion-Image

Die Fragmentverteilung $f(\Theta, r)$ ist das Produkt eines radienabhängigen Anteils $I(r)$ und eines Winkelanteils $I(\Theta)$, wobei der Winkelanteil durch Gleichung (2.12) gegeben ist. Der Radialanteil beschreibt die Verteilung der inneren Energie des Gegenfragments, vgl. Kapitel 2.1. Die Kurvenform ist daher durch die Art des Photolyseprozesses bestimmt [3]. Bei langsamen Dissoziationsprozessen - im angeregten Zustand erfolgt eine Equilibrierung der inneren Freiheitsgrade - wird die Radialverteilung durch eine Gauß-Kurve beschrieben. Bei schnellen Photolyseprozessen ist die Verteilung hauptsächlich von der Topologie der angeregten Potentialfläche und der Geometrie des angeregten Zustands bestimmt, eine gaußförmige Beschreibung ist aber meist eine gute Näherung. Die Gesamtverteilung, bestehend aus N überlagerten Einzelverteilungen, wird dann durch die Funktion

$$f(\Theta, r) = \sum_{i=1}^N I_i(r) I_i(\Theta) = \sum_{i=1}^N \frac{A_i}{2\sigma_i} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{r - r_{i,0}}{\sigma_i} \right)^2 \right] [1 + \beta_i P_2(\cos \Theta)] \quad (5.29)$$

beschrieben. Jede der Gauß-Kurven ist durch den Parameter A_i , die Standardabweichung σ_i , das Maximum $r_{i,0}$ und den Anisotropieparameter β_i bestimmt. Der direkte Fit an das Ion-Image [82] verwendet das Konzept der Vorwärtsfaltung. Mit Hilfe von Gleichung (5.29) wird eine Fragmentverteilung vorgegeben und durch Abel-Transformation dessen Projektion \mathbf{P} simuliert. An dieser Stelle kann ein gleichmäßiger Offset, beschrieben durch den Parameter O , eingeführt werden. Die Projektion wird mit dem aufgezeichneten Ion-Image \mathbf{D} verglichen und die Funktionsparameter optimiert. Die neuen Parameter sind Ausgangspunkt für einen weiteren Zyklus. Für jeden Durchgang wird die Standardabweichung zu den gemessenen Daten bestimmt

$$\chi = \|\mathbf{D} - \mathbf{P}\|. \quad (5.30)$$

Der Fit endet, wenn die Standardabweichung nicht mehr wesentlich verbessert werden kann, d.h. $\frac{\Delta\chi}{\chi}$ einen vorgegebenen Wert unterschreitet.

Für den Fit an ein Ion-Image wird zur Optimierung der Parameter der Levenberg-Marquardt-Algorithmus verwendet. Dies setzt eine Normalverteilung des Messfehlers voraus. Ion-Images, welche nach dem Event-Count Verfahren aufgezeichnet wurden, sollten eine Poisson-Verteilung der Messfehler haben. Hier wird der Fit mit einem modifizierten Simplex-Algorithmus durchgeführt, welcher der Poisson-Verteilung Rechnung trägt. Ist der Messfehler zweier Bilder normalverteilt, ist auch der Messfehler des Differenzbildes normalverteilt und es kann angefitet werden. Bei einer Poisson-Verteilung der Messfehler müssen die Bilder vor der Differenzbildung einzeln angefitet und die simulierten Bilder voneinander abgezogen werden.

5.1.3 Geschwindigkeits- und Winkelverteilung

Für die Berechnung der Geschwindigkeits- und Winkelverteilung wird die dreidimensionale Fragmentverteilung $f(x, y, z)$ in Kugelkoordinaten transformiert, siehe Abbildung 2.1. Für die Transformation gilt

$$x = r \sin \Theta \cos \Phi \quad (5.31)$$

$$y = r \sin \Theta \sin \Phi \quad (5.32)$$

$$z = r \cos \Theta. \quad (5.33)$$

Der Wertebereich von r , Θ und Φ beträgt

$$0 < r < \infty \quad (5.34)$$

$$0 < \Theta < \pi \quad (5.35)$$

$$0 < \Phi < 2\pi. \quad (5.36)$$

Ein Volumenelement $dV = dx dy dz$ ist dann durch

$$dV = r^2 \sin \Theta dr d\Phi d\Theta \quad (5.37)$$

gegeben. Aufgrund der Zylindersymmetrie vereinfacht sich dies zu

$$dV = 2\pi r^2 \sin \Theta dr d\Theta. \quad (5.38)$$

Aus der aufgezeichneten Projektion $g(x, z)$ wird mit Hilfe der Abel-Inversion ein Schnitt $f(x, z)$ durch die Symmetrieachse der Fragmentverteilung $f(x, y, z)$ errechnet, siehe Kapitel 5.1.2. Dieser Schnitt wird mit

$$x = r \cos \Theta \quad (5.39)$$

$$z = r \sin \Theta \quad (5.40)$$

in $f(\Theta, r)$ überführt. Aufgrund der Proportionalität zwischen Radius und Geschwindigkeit der Fragmente wird $f(\Theta, r)$ für die weitere Betrachtung in $f(\Theta, v)$ übersetzt, siehe Kapitel 6.3. Mit Hilfe von Gleichung (5.38) ergeben sich die Geschwindigkeitsverteilung $I(v)$ und die Winkelverteilung $I(\Theta)$ zu

$$I(v) = \int_0^\pi 2\pi v^2 \sin \Theta f(\Theta, v) d\Theta \quad (5.41)$$

$$I(\Theta) = \int_0^\infty 2\pi v^2 \sin \Theta f(\Theta, v) dv. \quad (5.42)$$

Der Schnitt $f(x, z)$ kann auch in $\tilde{f}(\cos \Theta, v)$ überführt werden. Die Gleichungen (5.41) und (5.42) ändern sich dadurch zu [21]

$$I(v) = \int_{-1}^1 2\pi v^2 \tilde{f}(\cos \Theta, v) d \cos \Theta \quad (5.43)$$

$$I(\cos \Theta) = \int_0^\infty 2\pi v^2 \tilde{f}(\cos \Theta, v) dv. \quad (5.44)$$

In dieser Darstellung erhält man, nach Wichtung jeder Zeile der Bildmatrix mit $2\pi v^2$, die Geschwindigkeits- bzw. Winkelverteilung durch Summation der Spalten bzw. Zeilen. Die wahrscheinlichste Geschwindigkeit v_w ergibt sich aus der Lage des Maximums von $I(v)$. Die mittlere Geschwindigkeit und die quadratisch gemittelte Geschwindigkeit können wie folgt berechnet werden

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v I(v) dv \quad (5.45)$$

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty v^2 I(v) dv. \quad (5.46)$$

Mit Hilfe der quadratisch gemittelten Geschwindigkeit ergibt sich die mittlere kinetische Energie zu

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle. \quad (5.47)$$

5.2 REMPI-Spektren von NO

Bei den untersuchten Photolysereaktionen entstehen immer NO-Fragmente im elektronischen Grundzustand ($X^2\Pi_\Omega$, $\Omega = 1/2, 3/2$). Diese können durch 1+1 REMPI über den ersten angeregten Zustand ($A^2\Sigma^+$) mit diskreten Wellenlängen zwischen 220 nm und 240 nm zustandsselektiv ionisiert werden.

5.2.1 Rotationsübergänge

NO ist eines der wenigen Hauptgruppen-Oxide mit ungerader Elektronenzahl, wodurch es einen Gesamtspin von $S = 1/2$ aufweist. Es gibt daher für den Elektronenspin zwei Einstellmöglichkeiten Σ bezüglich der Molekülachse ($\Sigma = \pm 1/2$). Die Projektion des elektronischen Drehimpulsvektors auf die Kern-Kern-Verbindungsachse beträgt im elektronischen Grundzustand $\Lambda = 1$. Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung $\Omega = |\Lambda + \Sigma|$ ergeben sich daraus zwei mögliche Konfigurationen $^2\Pi_{1/2}$ und $^2\Pi_{3/2}$, welche

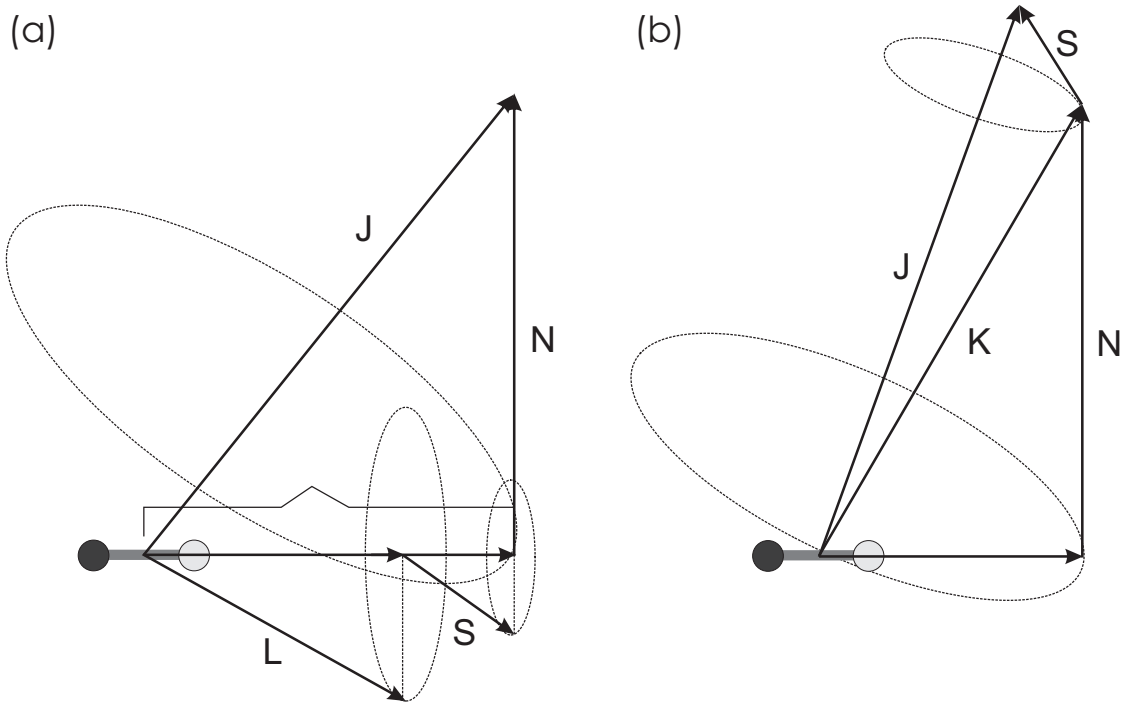


Abb. 5.10: Vektordiagramm des ersten (a) und zweiten (b) Hund'schen Kopplungsfalls [83]

im Folgenden mit F_1 und F_2 bezeichnet werden. Der F_1 Zustand liegt energetisch ungefähr 120 cm^{-1} unter dem F_2 -Zustand. Für kleine Rotationsquantenzahlen j folgt der Grundzustand dem in Abbildung 5.10 (a) dargestellten ersten Hund'schen Kopplungsfall (Hund'scher Fall a). Die Wechselwirkung der Molekülrotation mit der Elektronenbewegung ist schwach. Die Elektronenbewegung ist dagegen stark an die Molekülachse gekoppelt. Die Rotationsquantenzahl j nimmt in diesem Fall die Werte

$$j = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \dots \quad (5.48)$$

an. Bei dieser Betrachtung wird die Kopplung zwischen der Kernrotation mit dem elektrischen Bahndrehimpuls L vernachlässigt. Wenn diese Kopplung berücksichtigt wird, spaltet jedes der Energieniveaus in zwei Unterniveaus unterschiedlicher Symmetrie (+ oder -) auf. Die Aufspaltung nimmt mit zunehmender Rotationsenergie zu. Dies wird auch als Λ -Splitting bezeichnet. Die beiden Energieniveaus können mit der Symmetrienotation A' und A'' bezeichnet werden. Im A' -Zustand liegt das π -Orbital, welches das ungepaarte Elektron enthält, in der Rotationsebene, im A'' -Zustand senkrecht dazu [84].

Für den ersten elektronisch angeregte Zustand ${}^2\Sigma^+$ mit $\Lambda = 0$ und $\Sigma = \pm 1/2$ gilt der zweite Hundsche Kopplungsfall. Der Elektronenspin S ist von der Kern-Kern Verbindungsachse entkoppelt. Die Projektion des elektronischen Drehimpulses auf die Kern-Kern Verbindungsachse Λ koppelt mit dem Drehimpuls N der Molekülrotation zum Drehimpulsvektor K . K und S bilden zusammen den Gesamtdrehimpuls J des rotierenden Moleküls, vgl. Abbildung 5.10 (b). Die Rotationsquantenzahl j nimmt die folgenden Werte an

$$j = (K + S), (K + S - 1), (K + S - 2), \dots, |K - S|. \quad (5.49)$$

Für NO ergeben sich so zu jedem K zwei Werte für j gleicher Symmetrie (+ oder -), entweder $j = K + 1/2$ oder $j = K - 1/2$. Eine ausführlichere Beschreibung der Energiezustände findet sich z.B. in [83, 84].

Wie in Abbildung 5.11 aufgetragen, ergeben sich, unter Berücksichtigung der Auswahlregeln für elektronische Ein-Photonen-Übergänge ($\Delta j = 0, \pm 1$, Symmetrieänderung), zwölf mögliche Rotationszweige pro Schwingungsübergang, von denen jeweils 4 Paare überlagern. Tabelle 5.1 gibt einen Überblick über die Zweige und die durch sie abgefragten Spin-Bahn- und Λ -Dublett-Zustände.

Zweig	Zustand	Λ
P ₁₁	${}^2\Pi_{1/2}$	A'
Q ₁₁ +P ₂₁	${}^2\Pi_{1/2}$	A''
R ₁₁ +Q ₂₁	${}^2\Pi_{1/2}$	A'
R ₂₁	${}^2\Pi_{1/2}$	A''
P ₁₂	${}^2\Pi_{3/2}$	A'
Q ₁₂ +P ₂₂	${}^2\Pi_{3/2}$	A''
R ₁₂ +Q ₂₂	${}^2\Pi_{3/2}$	A'
R ₂₂	${}^2\Pi_{3/2}$	A''

Tab. 5.1: Durch die zwölf Rotationszweige des $X^2\Pi_{1/2,3/2} \rightarrow A^2\Sigma^+$ -Übergangs abgefragten Spin-Bahn- und Λ -Dublett-Zustände.

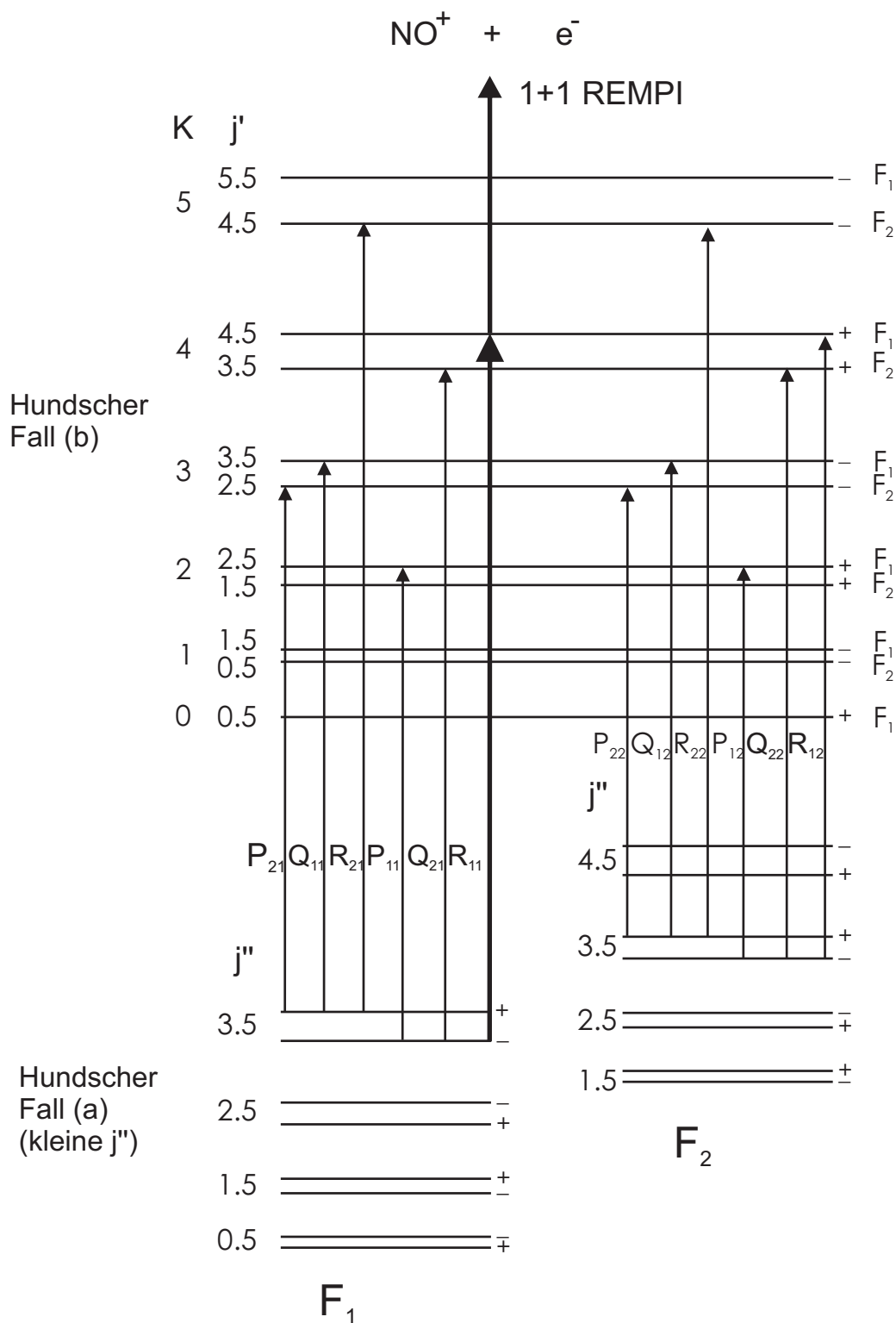


Abb. 5.11: Energieniveauschema der ersten beiden elektronischen Zustände des NO-Radikals. Beim 1+1 REMPI wird zunächst der $^2\Sigma^+$ -Zustand angeregt. Die Ionisation erfolgt mit einem zweiten Photon gleicher Energie.

5.2.2 Innere Energie

Aus den Positionen der Übergänge im REMPI-Spektrum folgen die Schwingungs- und Rotationszustände der NO-Fragmente im $^2\Pi_\Omega$ Grundzustand. Damit kann die innere Energie, bestehend aus Schwingungsenergie $E_{vib}^{NO}(v'')$ und Rotationsenergie $E_{rot}^{NO}(j'', v'')$, direkt berechnet werden [83–85]

$$E_{vib}^{NO}(v'') = \bar{\nu} \left(v'' + \frac{1}{2} \right) - \bar{\nu} x_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2 + \bar{\nu} y_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^3 - E_{vib}^{NO}(0) \quad (5.50)$$

$$E_{rot}^{NO}(j'', v'') = B_v \left[\left(j'' - \frac{1}{2} \right) \left(j'' + \frac{3}{2} \right) \pm \frac{1}{2} X \right] \quad (5.51)$$

$$X = \left[4 \left(j'' + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{A_v}{B_e - \alpha_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)} \left(\frac{A_v}{B_e - \alpha_e \left(v'' + \frac{1}{2} \right)} - 4 \right) \right]^{1/2}. \quad (5.52)$$

Die benötigten Parameter haben für das NO-Radikal die Werte: $\bar{\nu} = 1903.5 \text{ cm}^{-1}$, $x_e = 7.3391 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$, $y_e = 6.33042 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$, $\alpha_e = 0.0178$, $A_v = 123.03716$. Die Berechnung der Rotationsenergie mit Gleichung (5.51) erfolgt bezüglich eines Energienullpunkts, der genau zwischen dem F_1 und F_2 Niveau liegt. Für den F_1 Zustand gilt das Minus-Zeichen, für den F_2 -Zustand das Plus-Zeichen in Gleichung (5.51). Der Vorteil dieser Betrachtung ist, dass beide $^2\Pi$ -Zustände bezüglich elektronischer und rotatorischer Energie mit einem Satz spektroskopischer Konstanten gerechnet werden können. Aufgrund der Wahl des Energienullpunkts nimmt die Rotationsenergie im F_1 Zustand bei kleinen Rotationsquantenzahlen negative Werte an. Wird als Bezugsniveau der energetisch tiefer liegende F_1 Zustand gewählt, wird der Nullpunkt der Energieskala durch Addition von $+59.82 \text{ cm}^{-1}$ auf das energetisch niedrigste Niveau im F_1 -Zustand verschoben. Zur Berechnung der Rotationsenergie des F_2 -Niveaus muss jetzt der in Gleichung (5.51) enthaltene elektronische Energieanteil von 119.82 cm^{-1} abgezogen werden.

5.2.3 Besetzungsverteilung der Rotationszustände

Der Zusammenhang zwischen den Übergangsintensitäten im 1+1 REMPI-Spektrum der NO-Moleküle und der Besetzungsverteilung der Rotationszustände im Grundzustand wurde von vielen Arbeitsgruppen untersucht [86–93]. Der nach Absorption eines

Photons besetzte $^2\Sigma^+$ Zwischenzustand zeigt eine Lebensdauer von (216 ± 4) ns und einen Absorptionsquerschnitt von etwa $1 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ [94, 95]. Der Ionisationsquerschnitt des Zwischenzustands ist mit $7 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ um drei Größenordnungen kleiner [96]. Zur Ionisation mittels 1+1 REMPI werden daher hohe Photonendichten benötigt, die jedoch zur teilweisen Sättigung des Zwischenzustands führen können. Durch Aufnahme eines „Isopower-Spektrums“ konnten Jacobs et al. zeigen, dass auch bei teilweiser Sättigung des Zwischenzustands eine Bestimmung der Besetzungsverteilung der Rotationszustände möglich ist [97, 98]. Erfolgt die Ionisation mit zwei Lasern über einen 1+1' REMPI-Prozess, kann der Photonenfluss den Absorptionsquerschnitten angepasst und eine teilweise Sättigung des Zwischenzustands vermieden werden [99, 100]. Zusätzlich wird eine, im Vergleich zur 1+1 REMPI, höhere Signalintensität am Detektor erreicht.

Die Ionisation der NO-Fragmente wurde in den Messungen zu dieser Arbeit mittels 1+1 REMPI mit einer Laserenergie von etwa $200 \mu\text{J}/\text{Puls}$ durchgeführt. Zwischen $10 \mu\text{J}/\text{Puls}$ und $500 \mu\text{J}/\text{Puls}$ stiegen die Intensitäten der Rotationsübergänge in den 1+1 REMPI-Spektren linear mit der Intensität des Ionisationslasers, d.h. die Übergänge in den $^2\Sigma^+$ Zwischenzustand waren gesättigt. Für die untersuchten Ein-Photonen-Dissoziationsprozesse ist die Intensität I_R eines Übergangs im REMPI-Spektrum daher proportional der Besetzungszahl des Ausgangszustands $N_{v''j''}$, der Intensität des Photolyselasers I_P und der Intensität des Ionisationslasers I_I

$$I_R \propto N_{v''j''} I_P I_I. \quad (5.53)$$

Im Gegensatz zum ungesättigten REMPI-Prozess wird nicht mit den Rotationsübergangswahrscheinlichkeiten $S_{j''}^{j'}$ (Hönl-London-Faktoren) korrigiert. Abbildung 5.12(b) zeigt ein 1+1 REMPI-Spektrum von NO-Molekülen im thermischen Gleichgewicht. Die Zuordnung der Rotationsübergänge ist darüber angegeben. Mit Hilfe der Laserenergie ($\approx 50 \mu\text{J}$) können aus den Flächen unter den Übergängen die relativen Besetzungszahlen I_R/I_I berechnet werden. Aus der Boltzmann-Auftragung (d) folgt eine Rotationstemperatur von etwa 260 K.

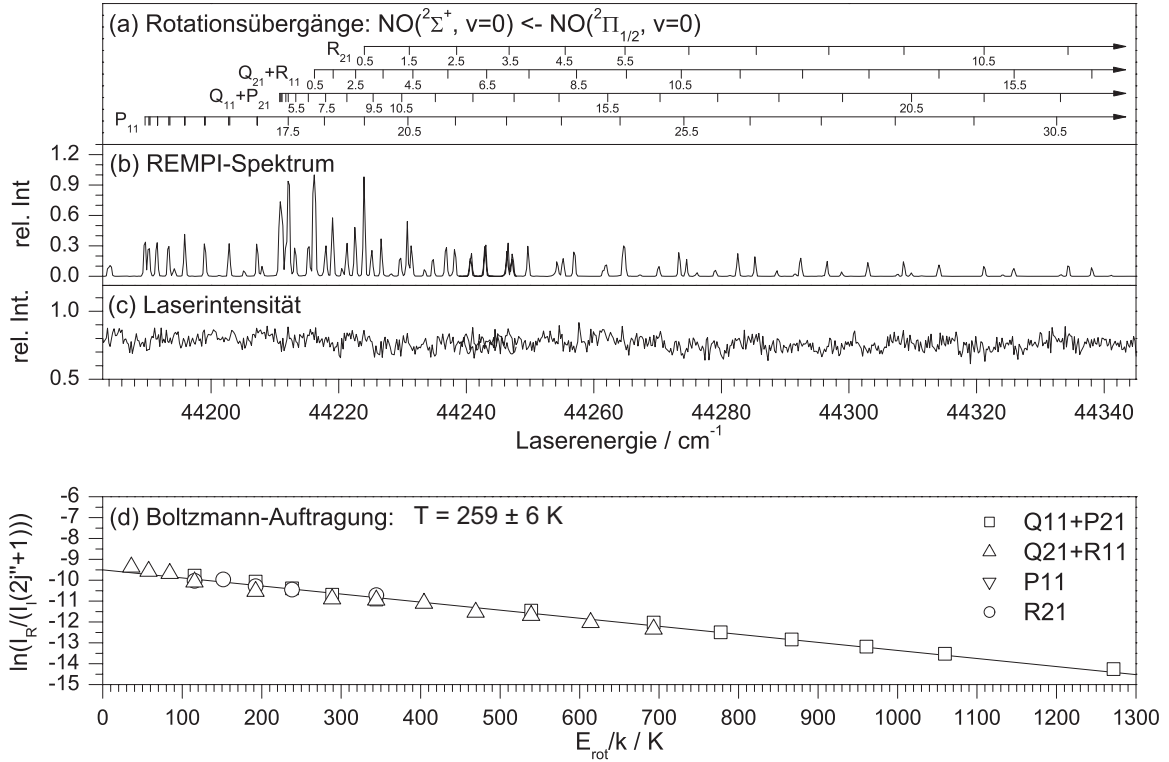


Abb. 5.12: (b) 1+1 REMPI-Spektrum von NO-Molekülen im thermischen Gleichgewicht. Nach Zuordnung der Rotationsübergänge (a) können mit Hilfe der Laserenergie (c) die relativen Besetzungszahlen bestimmt werden. Aus der Boltzmann-Auftragung (d) folgt eine Rotationstemperatur von etwa 260 K.

5.3 3d-REMPI-Spektren

Wie im Velocity-Map Ion-Image $I(R, \alpha)$ wird im 3d-REMPI-Spektrum die Projektion von 3d-Fragmentverteilungen auf die zweidimensionale Detektorebene gemessen. Daher spiegelt der Radius R eines auftreffenden Ions nicht dessen Geschwindigkeit, sondern die Geschwindigkeitskomponente v_{\parallel} parallel zum Detektor wider. Die Analyse der beiden Darstellungen des 3d-REMPI-Spektrums $I(R, \lambda)$ und $I(\alpha, \lambda)$ bezüglich der enthaltenen Geschwindigkeits- und Winkelverteilungen $I(v, \lambda)$ und $I(\Theta, \lambda)$ erfordert daher eine inverse Transformation, ähnlich der Abel-Inversion zur Analyse von $I(R, \alpha)$. Hierzu wird das Konzept der Vorwärtsfaltung verwendet. Durch eine der Abel-Transformation entsprechenden mathematischen Routine werden die in den Ion-Maps enthaltenen Ver-

teilungsfunktionen simuliert und iterativ an das gemessene Spektrum angeglichen.

Zur Simulation der Verteilungsfunktionen im R - λ -Map und α - λ -Map geht man von gaussförmigen Geschwindigkeitsverteilungen der Form

$$I(v, \Phi, \Theta) = A \cdot \exp \left[-\frac{(v - v_0)^2}{2\sigma^2} \right] [1 + \beta \cdot P_2(\cos \Theta)] \quad (5.54)$$

aus. Mit $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ und $P_2(\cos \Theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{3 \cdot v_z^2}{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} - 1 \right)$ wird die Verteilungsfunktion in kartesische Koordinaten transformiert

$$I(v_x, v_y, v_z) = A \cdot \exp \left[-\frac{(\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} - v_0)^2}{2\sigma^2} \right] \left[1 + \frac{\beta}{2} \left(\frac{3 \cdot v_z^2}{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} - 1 \right) \right]. \quad (5.55)$$

Hierbei ist v_z parallel zum elektrischen Feldvektor \vec{E} des linear polarisierten Photolyse-lasers und v_x parallel zum Wellenvektor \vec{K} des Ionisationslasers ausgerichtet, vgl. Abb. 3.4. $I(R, \lambda)$ und $I(\alpha, \lambda)$ ergeben sich dann als Lösung der Gleichungen

$$I(R, \lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(v_x, v_y, v_z) \delta(f(v_x)) \delta(g(R)) dv_x dv_y dv_z \quad (5.56)$$

$$I(\alpha, \lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I(v_x, v_y, v_z) \delta(f(v_x)) \delta(h(\alpha)) dv_x dv_y dv_z, \quad (5.57)$$

mit

$$f(v_x) = \lambda - \lambda_0 \left(1 - \frac{v_x}{c} \right) \quad (5.58)$$

$$g(R) = R - \sqrt{v_x^2 + v_z^2} \quad (5.59)$$

$$h(\alpha) = \alpha - (\operatorname{sgn} v_z + 1 - |\operatorname{sgn} v_z|) \arccos \left(\frac{v_x}{\sqrt{v_x^2 + v_z^2}} \right). \quad (5.60)$$

Durch Linearisierung von $f(v_x)$ und $g(R)$ an der Nullstelle (Summe der ersten beiden Terme der Taylorreihe) kann Gleichung (5.56) in die Form

$$I(R, \lambda) = \frac{2 \cdot R \cdot c}{\lambda_0 \cdot \sqrt{R^2 - v_{x,0}^2}} \int_{-\infty}^{\infty} I(v_{x,0}, v_y, v_{z,0}) dv_y \quad (5.61)$$

gebracht werden, mit $v_{x,0} = c \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_0} \right)$ und $v_{z,0} = \sqrt{R^2 - v_{x,0}^2}$. Die Linearisierung von $f(v_x)$ und $h(\alpha)$ an der Nullstelle in Gleichung (5.57) führt zu

$$I(\alpha, \lambda) = B \cdot \left| \frac{c \cdot v_{x,0}}{\lambda_0 \cdot (\cos \alpha)^2} \int_{-\infty}^{\infty} I(v_{x,0}, v_y, v_{z,0}) dv_y \right|, \quad (5.62)$$

mit $v_{x,0} = c \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_0}\right)$ und $v_{z,0} = v_{x,0} \tan \alpha$. Bei $\alpha = 90^\circ$ und $\alpha = 270^\circ$ ist die Funktion nicht definiert. Im Gegensatz zu $I(R, \lambda)$ spielt bei der Berechnung von $I(\alpha, \lambda)$ die Ausrichtung des Wellenvektors \vec{K} des Ionisationslasers (parallel oder antiparallel zur x-Achse) eine wesentliche Rolle. Dies wird durch den Vorfaktor $B = \Theta[\pm(\lambda - \lambda_0) \cos \alpha]$ berücksichtigt, wobei Θ die Heaviside-Funktion (Sprung-Funktion) bezeichnet. Das Plus-Zeichen gilt bei parallel Orientierung und das Minus-Zeichen bei antiparalleler Orientierung von \vec{K} und \vec{x} . Abbildung 5.13 (links) zeigt einen zur Detektorebene (x,z-Ebene) parallelen Schnitt bei $v_y = 0$ durch eine mit Hilfe von Gleichung (5.55) simulierte Geschwindigkeitsverteilung $I(v_x, v_y, v_z)$. Die Simulationsparameter betragen $A = 1$, $v_0 = 800 \text{ ms}^{-1}$, $\sigma = 50 \text{ ms}^{-1}$ und $\beta = 2$. Rechts daneben sind die beiden mit Hilfe von Gleichung (5.62) berechneten Verteilungen $I(\alpha, \lambda)$ abgebildet. Die obere Verteilung

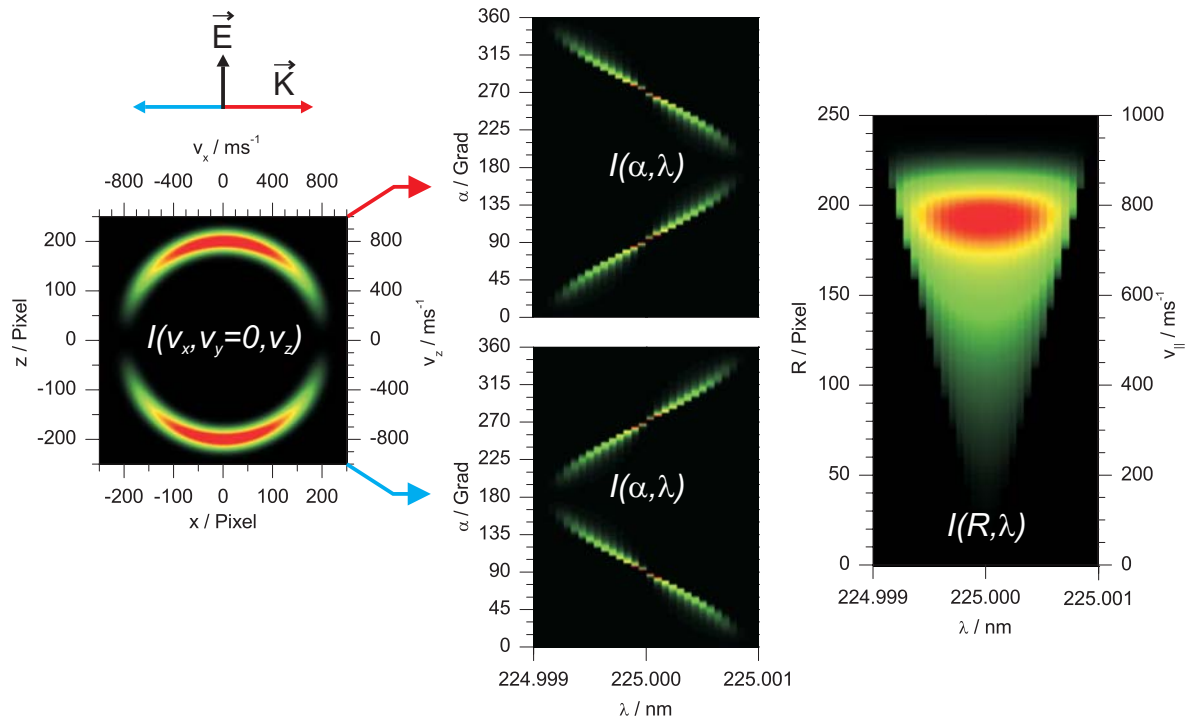


Abb. 5.13: Links: Zur Detektorebene (x,z-Ebene) paralleler Schnitt bei $v_y = 0$ durch eine mit Hilfe von Gleichung (5.55) simulierte Geschwindigkeitsverteilung $I(v_x, v_y, v_z)$. Mitte: Mittels Gleichung (5.62) berechnete Verteilungen $I(\alpha, \lambda)$. Die obere Verteilung erhält man bei paralleler Orientierung (roter Pfeil) und die untere Verteilung bei antiparalleler Orientierung (blauer Pfeil) von \vec{K} und \vec{x} . Rechts: Mittels Gleichung (5.61) berechnete Verteilung $I(R, \lambda)$. Die Intensitätsfarbskala reicht von Schwarz (niedrig) über Grün und Gelb nach Rot (hoch).

erhält man bei paralleler Orientierung (roter Pfeil) und die untere Verteilung bei antiparalleler Orientierung (blauer Pfeil) von \vec{K} und \vec{x} . Die rechte Abbildung zeigt die mittels Gleichung (5.61) berechnete Verteilung $I(R, \lambda)$. Für die Berechnung von $I(\alpha, \lambda)$ und $I(R, \lambda)$ wurde $\lambda_0 = 225 \text{ nm}$ angenommen. Die Simulationen vernachlässigen die spektrale Linienbreite des Ionisationslasers. Diese kann durch zeilenweise Faltung von $I(R, \lambda)$ bzw. $I(\alpha, \lambda)$ mit einer geeigneten Linienform-Funktion berücksichtigt werden. In dieser Arbeit wird hierzu eine Gauß-Funktion mit der Standardabweichung σ_L verwendet.

Ein R - λ -Map beinhaltet eine Vielzahl an rovibronischen Übergängen, siehe z.B. Abb. 7.13 (b). Jeder dieser Übergänge lässt sich mit einer Verteilungsfunktion gemäß Gleichung (5.61) simulieren. Hierzu werden fünf Parameter benötigt. Die Amplitude A , der Erwartungswert v_0 , die Standardabweichung σ , der Anisotropieparameter β und die spektrale Position λ_0 . Letztere kann aus Datenbanken [101] entnommen, oder mit Hilfe spektroskopischer Konstanten [83] berechnet werden. Die Anpassung der Simulation an das R - λ -Map erfolgt mit Hilfe eines iterativen Fit-Algorithmus, ähnlich dem zur Analyse der Ion-Images in Abschnitt 5.1.2.4. Jeder einzelne Übergang im R - λ -Map wird mittels Gleichung (5.61) simuliert und die Fit-Parameter solange iterativ angepasst, bis die Abweichung χ zu den gemessenen Daten nicht mehr wesentlich verbessert werden kann. Aufgrund der Vielzahl an Fitparametern und des nicht gleichverteilten Rauschens (Event-Count-Verfahren), wurde hierzu von Prof. Dr. Bernhard Dick ein Fit-Programm entwickelt, welches auf einem modifizierten Marquart-Algorithmus basiert.

5.4 Simulationen

Simuliert werden Ion-Images, R - λ -Maps und α - λ -Maps, denen Fragmentverteilungen mit gaußförmigem Radialanteil zugrunde liegen. Hierzu wird mit Gleichung (5.55) ein Schnitt durch die Symmetrieachse der Fragmentverteilung $I(v_x, v_y = 0, v_z)$ simuliert. Aus diesem wird durch Abel-Transformation das Ion-Image errechnet. Die Simulation der Ion-Maps erfolgt mit Hilfe der Gleichungen (5.61) und (5.62). Die Linienbreite des Ionisationslasers wird durch nachträgliches Falten mit einer Gauß-Kurve berücksichtigt.

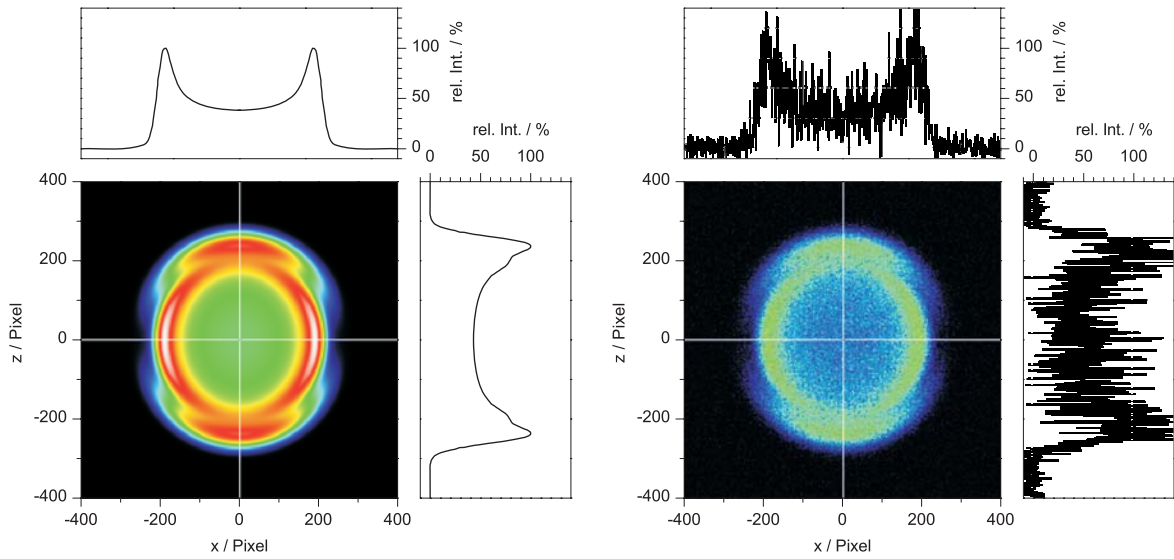


Abb. 5.14: Simuliertes Ion-Image ohne (a) und mit Rauschen (b). Zusätzlich dargestellt ist jeweils der vertikale und horizontale Schnitt durch den Ursprung.

Mit den Simulationen soll die Anwendbarkeit der Auswerte- und Bildbearbeitungsalgorithmen für verschiedene Problemstellungen getestet und eventuell auftretende Unzulänglichkeiten erkannt werden. Ziel ist es, möglichst realistische Simulationen zu generieren. Zur Simulation der diskreten Natur der Ereignisse werden die einzelnen Bildelemente mit einem Poisson-Rauschen überlagert. Das Dunkelrauschen wird durch ein normalverteiltes Rauschen des Offsets berücksichtigt. Abbildung 5.14 zeigt das Ion-Image ohne (a) und mit Rauschen (b), welches als Beispiel in Kapitel 5.1.2.3 verwendet wird.

6 Charakterisierung der Apparatur

6.1 Güte des Molekularstrahls

Die Qualität der Messungen mit dem Velocity-Map Ion-Imaging Aufbau werden entscheidend von der Güte des Molekularstrahls am Ort der Photolyse beeinflusst. Diese Güte wird an der Geschwindigkeitsverteilung und der inneren Zustandsverteilung des expandierten Gases beurteilt. Sie wird maßgeblich durch die Expansionsbedingungen bestimmt, d.h den Expansionsdruck, die Temperatur der Düse, das verwendete Edelgas und das Mischungsverhältnis Edelgas zu Probe. Weitere Einflussgrößen sind der Abstand zwischen Düse und Skimmer, die Form der Düsenöffnung und die Form des Skimmers.

Um hohe Teilchendichte im Experimentiervolumen während des kurzen Laserpulses zu erhalten, wird eine gepulste Düse verwendet. Im Gegensatz zu einer kontinuierlichen Expansion generiert diese einen Gaspuls mit endlicher Zeitspanne. Über diese Zeitspanne, die zu Beginn der Öffnungszeit der Düse entspricht, variieren die Expansionsbedingungen des Gases so stark, dass sich die Qualität des freien Strahls über den Gaspuls deutlich ändert. Wie im Folgenden gezeigt wird, nimmt von der Front bis zum Ende des Gaspulses die Qualität des gekühlten monoenergetischen Strahls stark ab.

6.1.1 Zeitliche Entwicklung

Die zeitliche Entwicklung der Güte des Molekularstrahls wurde in nachfolgend diskutierten Messungen durch Expansion von molekularem NO in He bestimmt. In allen Messungen betrug das Mischungsverhältnis NO:He 1:200, der Expansionsdruck 1.5 bar

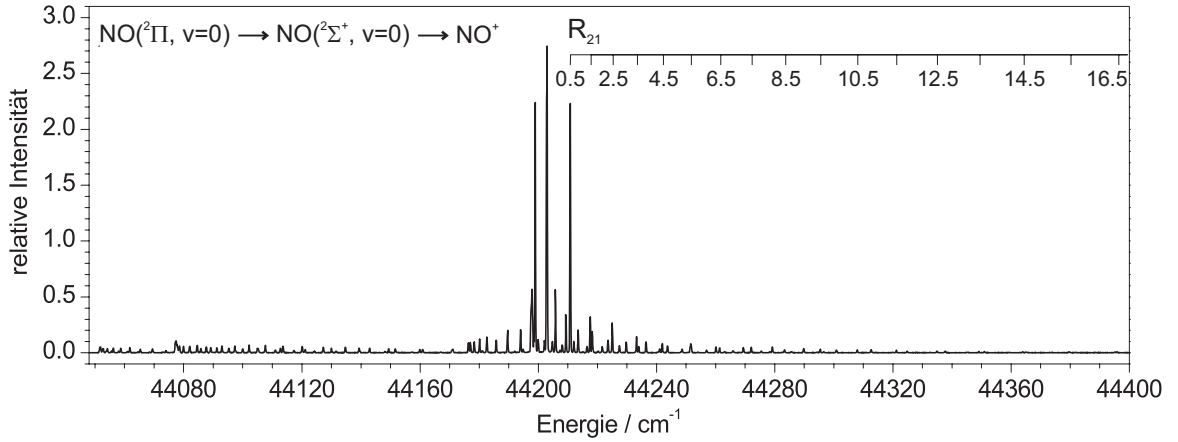


Abb. 6.1: 1+1 REMPI-Spektrum von NO-Molekülen im Schwingungsgrundzustand. Eingezeichnet sind die Rotationsübergänge des R_{21} -Zweigs.

und der Abstand zwischen Düse und Skimmer 3 cm. Da das mittels 1+1 REMPI nachgewiesene NO keinem Photolyseprozess entstammt, spiegelt die Besetzungsverteilung der Rotationszustände im REMPI-Spektrum die Temperatur des Molekularstrahls wider. Ein Ion-Image zeigt dementsprechend keine räumliche Geschwindigkeitsverteilung von Photolysefragmenten, sondern einen zur Molekularstrahlachse senkrechten Schnitt durch die Geschwindigkeitsverteilung der Probenmoleküle.

Abbildung 6.1 zeigt ein 1+1 REMPI-Spektrum von NO-Molekülen im Schwingungsgrundzustand, welches mit einer Zeitdifferenz von 1 ms zwischen Düsenpuls und Laserpuls aufgezeichnet wurde. Das NO konnte in beiden elektronischen Zuständen $^2\Pi_{1/2}$ (Ursprung bei etwa 44200 cm^{-1}) und $^2\Pi_{3/2}$ (Ursprung bei etwa 44077 cm^{-1}) nachgewiesen werden, wobei letzterer deutlich schwächer besetzt war. Abbildung 6.2 (a) zeigt die Besetzung der Rotationszustände des $^2\Pi_{1/2}$ -Zustands anhand der Boltzmann-Auftragung $\ln(I_R/(I_I(2j''+1)))$ gegen E_{rot}/k des R_{21} -Zweigs. Die Punkte in der Auftragung werden durch zwei Geraden beschrieben, d.h. im Molekularstrahl liegen zwei Komponenten von NO-Molekülen bei unterschiedlicher Temperatur vor. Aus dem linearen Fit ergeben sich die Rotationstemperaturen $T_{rot,1} = 16\text{ K}$ und $T_{rot,2} = 144\text{ K}$. In Abbildung 6.2 (b) ist der biexponentielle Fit an die Auftragung $I_R/(I_I(2j''+1))$ gegen E_{rot}/k dargestellt. Die Rotationstemperaturen $T_{rot,1}$ und $T_{rot,2}$ ergeben zur Boltzmann-Auftragung vergleichbare Werte von 15 K und 145 K . Aus den Fitparametern A_1 und A_2 , siehe Gleichung in

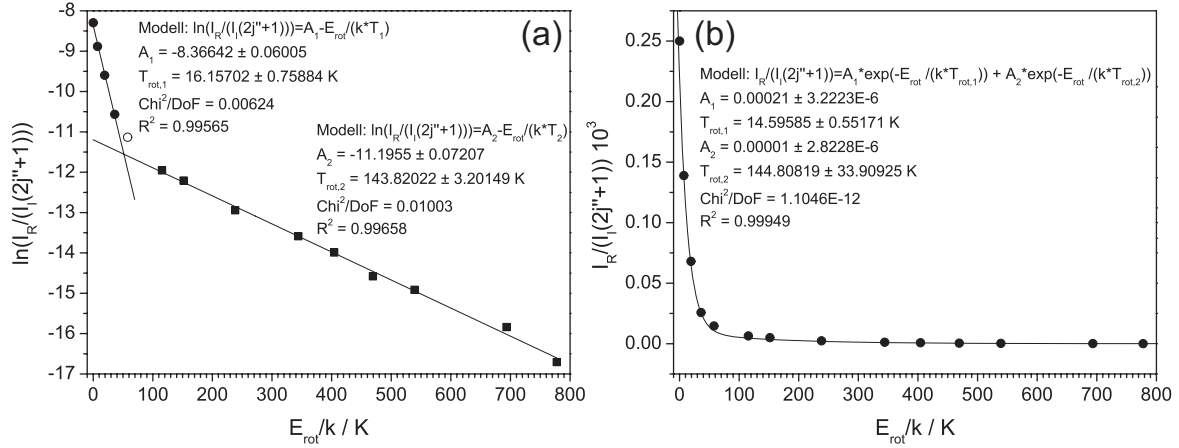


Abb. 6.2: Bestimmung der Rotationstemperatur des Molekularstrahls anhand der Übergangsintensitäten des R_{21} -Zweigs des in Abbildung 6.1 dargestellten REMPI-Spektrums.

Auftragung 6.2 (b), kann über

$$\Omega = \frac{A_1 Z_1}{A_2 Z_2} \quad (6.1)$$

$$\text{mit } Z_i = \sum_{j''} (2j'' + 1) \exp\left(\frac{E_{rot}(j'')}{kT_i}\right) \quad (6.2)$$

das Verhältnis Ω von kaltem zu warmem Anteil bestimmt werden. Z_i stellt die jeweilige Zustandssumme dar. Mit den Fitparametern ergibt sich $Z_1 = 6.9$, $Z_2 = 61.0$ und damit $\Omega = 2.4$. Zum Zeitpunkt der Photolyse verfügen unter den oben angegebenen Expansionsbedingungen 70 % der NO-Moleküle im $^2\Pi_{1/2}$ -Grundzustand über die für die Messungen nötigen energetischen Voraussetzungen. Die NO-Moleküle im energetisch höher liegenden $^2\Pi_{3/2}$ -Grundzustand zeigen eine statistische Besetzung der Rotationszustände, welche einer Temperatur von etwa 150 K entspricht.

Die Molekularstrahlprofile in Abbildung 6.3 zeigen das Profil der Population ausgewählter Rotationszustände des $^2\Pi_{1/2}$ -Grundzustandes über den Gaspuls unter den Expansionsbedingungen des in Abbildung 6.1 dargestellten 1+1 REMPI-Spektrums. Für NO-Moleküle mit einer Rotationsquantenzahl von $j'' = 0.5$ wird ein annähernd rechteckförmiges Dichteprofil mit einem steilen Anstieg bei $t_D = 0.3 \text{ ms}$ und einem steilen Abfall bei $t_D = 10.4 \text{ ms}$ gemessen. Je höher die Rotationsquantenzahl der nachgewiesenen NO-Moleküle, desto stärker ist die Rechteckform ausgeschmiert. Für NO-Moleküle mit einer Rotationsquantenzahl $j'' \geq 4.5$ geht die Rechteckform in einen linearen An-

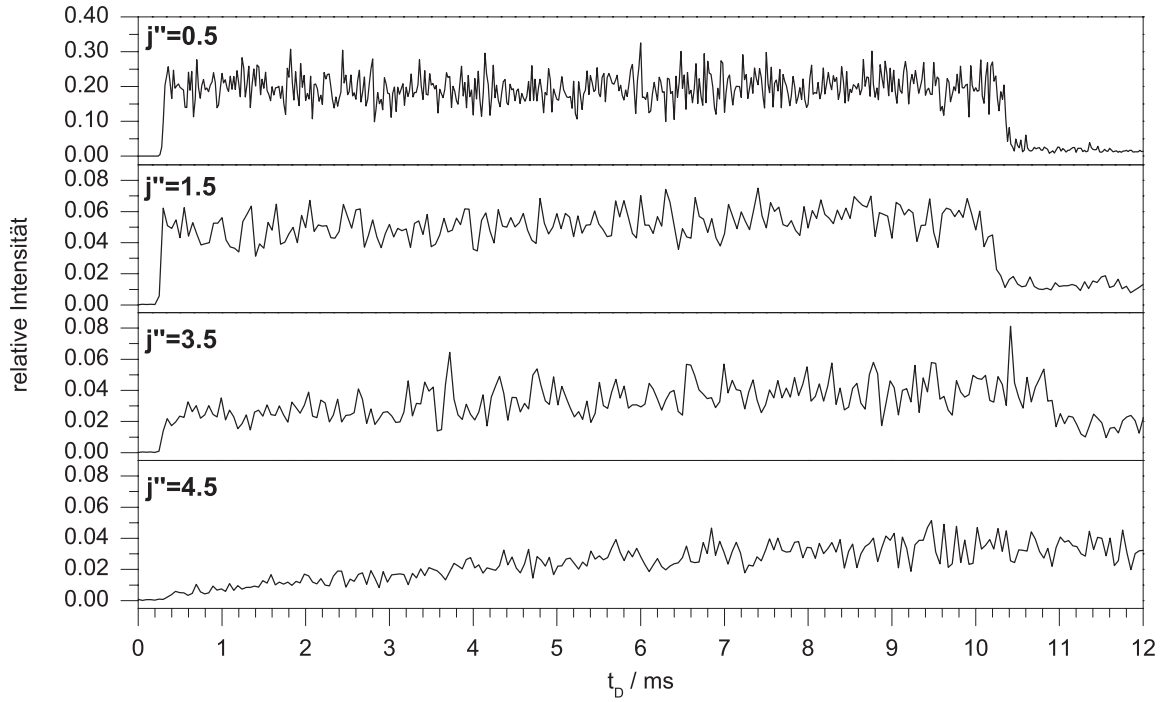


Abb. 6.3: Zeitliche Entwicklung der Intensität ausgewählter Rotationsübergänge des in Abbildung 6.1 dargestellten 1+1 REMPI-Spektrums.

stieg bis etwa 10.4 ms über. Die Abnahme erfolgt dann sehr langsam bis $t_D \approx 50$ ms (im Graphen nicht dargestellt). Entsprechend der Besetzungsverteilung in Abbildung 6.4 können NO-Moleküle mit Rotationsquantenzahlen $j'' < 2.5$ größtenteils dem kalten Anteil und NO-Moleküle mit Rotationsquantenzahlen $j'' \geq 4.5$ dem warmen Anteil zugeordnet werden. Die Profilmessung zeigt, dass ein räumlich eingeschränkter Anteil kalten NO-Gases von einem lang gezogenen warmen Anteil NO-Gases überlagert ist. Während der kalte Anteil konstante Intensität zeigt, läuft das Profil des warmen Anteils

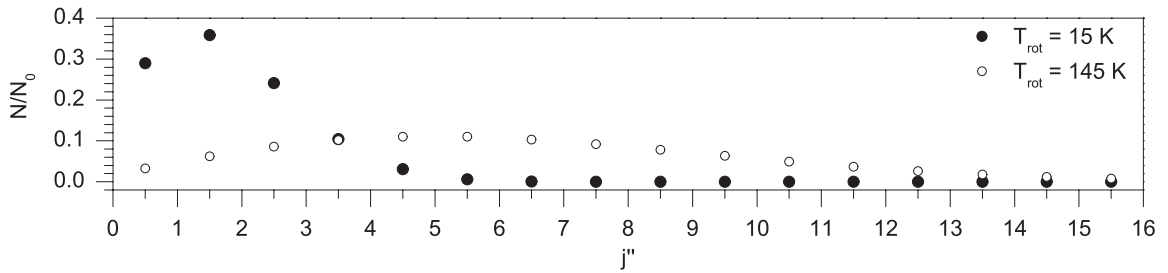


Abb. 6.4: Besetzung der Rotationszustände für $T_{rot} = 15$ K und $T_{rot} = 245$ K.

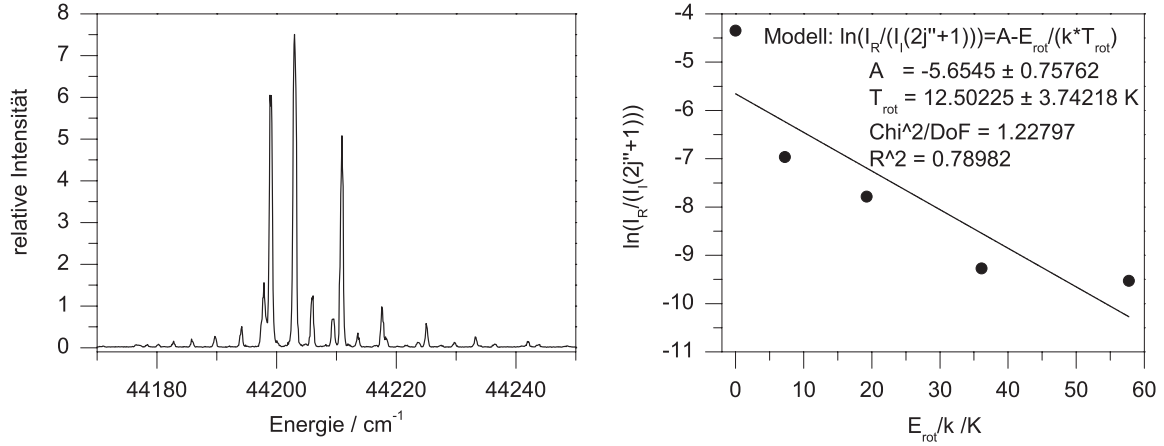


Abb. 6.5: Links: 1+1 REMPI-Spektrum von kalten NO-Molekülen im Schwingungsgrundzustand. Rechts: Boltzmann-Auftragung der Übergangsintensitäten des R_{21} -Zweiges.

durch ein Maximum. Um den Anteil an warmem NO zu minimieren, muss im führenden Teil des Gaspulses gemessen werden. Wird die Zeitdifferenz zwischen Düsenpuls und Laserpuls zur Messung des in Abbildung 6.1 dargestellten Spektrums von 1 ms auf 0.5 ms halbiert, erhält man das in Abbildung 6.5 dargestellte Spektrum. Das NO liegt hier ausschließlich im $^2\Pi_{1/2}$ Grundzustand vor, und es können keine warmen Moleküle mehr nachgewiesen werden. Aus der Boltzmann-Auftragung folgt eine Rotationstemperatur von 12.5 K. Demgegenüber steht das in Abbildung 5.12 gezeigte, mit einer Zeitdifferenz zwischen Düsenpuls und Laserpuls von $t_D = 8$ ms gemessene, Spektrum in welchem der warme Anteil des NO-Gases dominiert.

Abb. 6.6 zeigt Ion-Images und die zugehörigen Radialverteilungen von NO($^2\Pi_{1/2}$, $v''=0$, $j''=1.5$), welche bei unterschiedlichen Verzögerungszeiten t_D aufgezeichnet wurden. Zum Zeitpunkt $t_D = 0.5$ ms treffen die Ionen am stärksten gebündelt im Zentrum des Detektors auf, d.h. die Geschwindigkeitskomponenten senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Molekularstrahls sind minimal. Das Maximum in der Radialverteilung R_1 liegt bei 3 Pixel, die Halbwertsbreite beträgt 9 Pixel. Wird t_D verlängert, treten zusätzliche NO-Moleküle mit erheblichen Geschwindigkeitskomponenten senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Molekularstrahls auf. Der Radialanteil zeigt deutlich die Überlagerung einer zweiten Komponente. Mit zunehmender Verzögerungszeit, also im hinteren Teil des Gaspulses, nimmt der Anteil dieser Komponente deutlich zu, vgl. Ab-

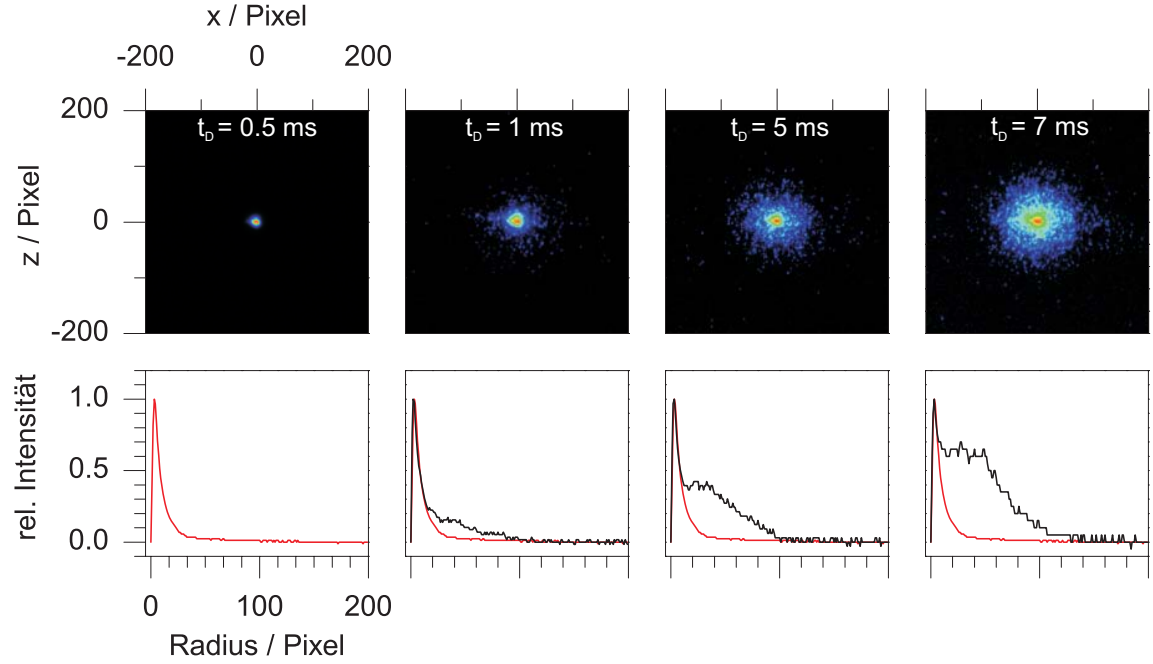


Abb. 6.6: Mit unterschiedlicher Zeitdifferenz t_D aufgezeichnete Ion-Images von NO-Molekülen (obere Zeile) und die zugehörigen Radialverteilungen (untere Zeile).

bildung 6.6. Das Verhältnis der Flächen unter den beiden Verteilungsfunktionen F_1 und F_2 in Abbildung 6.7 zeigt eine lineare Abhängigkeit bezüglich t_D . Die Lage der Maxima und die Halbwertsbreiten der Verteilungsfunktionen sind jedoch von t_D unabhängig.

Sowohl in den REMPI-Spektren als auch in den Ion-Images werden jeweils zwei Arten von NO-Molekülen innerhalb des Molekularstrahls nachgewiesen. Es ist ersichtlich, dass das in den REMPI-Spektren nachgewiesene kalte NO dem Signal im Zentrum der Ion-Images entspricht und das warme NO dem Signal mit zusätzlichen Geschwindigkeitskomponenten senkrecht zur Molekularstrahlachse. Wie die Molekularstrahlprofile in Abb. 6.3 zeigen, ist vor der Front des Gaspulses keine messbare NO-Konzentration nachzuweisen. Weiterhin nimmt der Beitrag an warmem NO über den Gaspuls graduell zu und verschwindet erst nach vielfacher Pulslänge der Düse vollständig. Beides spricht für eine Selbstaufheizung des Strahls am Skimmer oder an der Repellerapertur. Auf keinen Fall werden die beschleunigten Ionen an dem neutralen Restgas des Pulses aufgeheizt, da dies erst nach der Ionisation und damit ohne Auswirkung auf das REMPI-Spektrum erfolgt. Um die Selbstaufheizung des Gaspulses an der Repellerapertur zu minimieren, könnte ein zweiter Skimmer am Eintrittsloch der Repeller-Elektrode

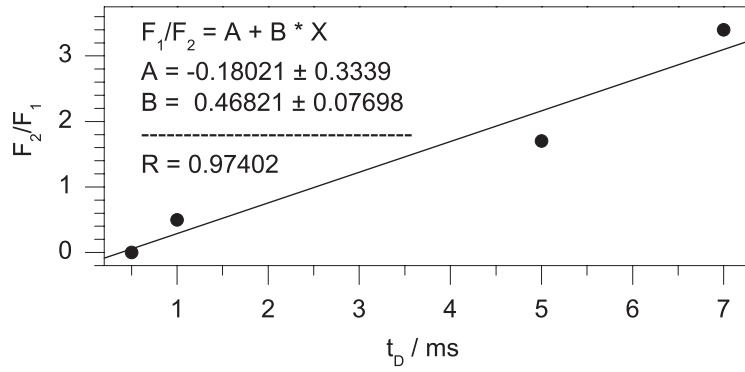


Abb. 6.7: Verhältnis der Flächen unter den beiden Verteilungsfunktionen F_1 und F_2 aus Abbildung 6.6.

angebracht werden, wie z.B. in [6] beschrieben. Ob dies die Rückstreuung der Teilchen verhindert, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr endgültig geklärt werden. Erste Messungen dahingehend sind jedoch vielversprechend.

6.1.2 Auswirkungen auf die Messungen

Wie in dem vorhergehenden Kapitel gezeigt, nimmt die Güte des Molekularstrahls während der Dauer der Düsenöffnung kontinuierlich ab. Beste Bedingungen für kalte Moleküle zeigen sich an der vordersten Front des Gaspulses. Daher muss die Zeitdifferenz t_D zwischen Düsenpuls und Laserpuls exakt auf die Expansionsbedingungen abgestimmt werden. Wird dies bei den Messungen nicht berücksichtigt, treten Artefakte auf ähnlich denen in den Ion-Images in Abbildung 6.8. Diese zeigen $\text{NO}({}^2\Pi_{1/2}, v = 0, j = 8.5)$ aus der Photolyse von NO_2 bei 225 nm. Die Aufnahmen erfolgten mit einem Expansionsdruck von 1 bar und einer Düsentemperatur von 80 °C. Das Mischungsverhältnis betrug 0.2 % NO_2 , 0.5 % O_2 und 99.3 % He. Das Ion-Image welches mit $t_D = 1$ ms aufgezeichnet wurde zeigt eine Geschwindigkeitsverteilung mit Maximum bei 944 ms^{-1} und einer Halbwertsbreite von 52 ms^{-1} . Wird t_D verlängert, werden die NO-Fragmente der „heißen“ NO_2 -Moleküle in Form einer weiteren Fragmentverteilung sichtbar, welche mit zunehmendem t_D deutlich an Intensität gewinnt. Nehmen wir das Ion-Image mit $t_D = 1$ ms als Referenz und subtrahieren es von den anderen, erhalten wir Ion-Images, welche nur die zusätzliche Fragmentverteilung zeigen. Die berechneten Geschwindigkeitsvertei-

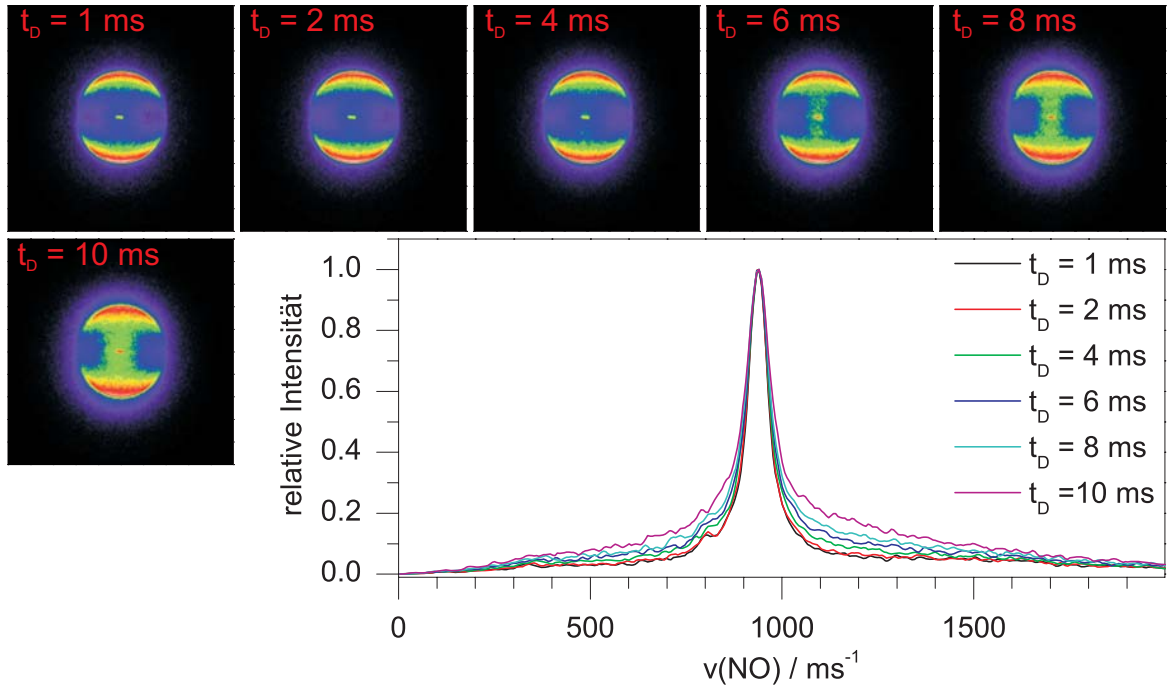


Abb. 6.8: Bei unterschiedlichen Zeiten t_D aufgezeichnete Ion-Images von $\text{NO}(^2\Pi_{1/2}, v = 0, j = 8.5)$ aus der Photolyse von NO_2 bei 225 nm und die zugehörigen Geschwindigkeitsverteilungen.

lungen sind in Abbildung 6.9 (links) dargestellt. Sie werden durch Gauß-Kurven mit Maximum bei 982 ms^{-1} und einer Halbwertsbreite von 665 ms^{-1} beschrieben. Wie in Abbildung 6.9 (rechts) zu sehen ist, nimmt der Flächenanteil der gestreuten Moleküle, ebenso wie bei den Messungen aus dem vorhergehenden Kapitel, linear mit t_D zu.

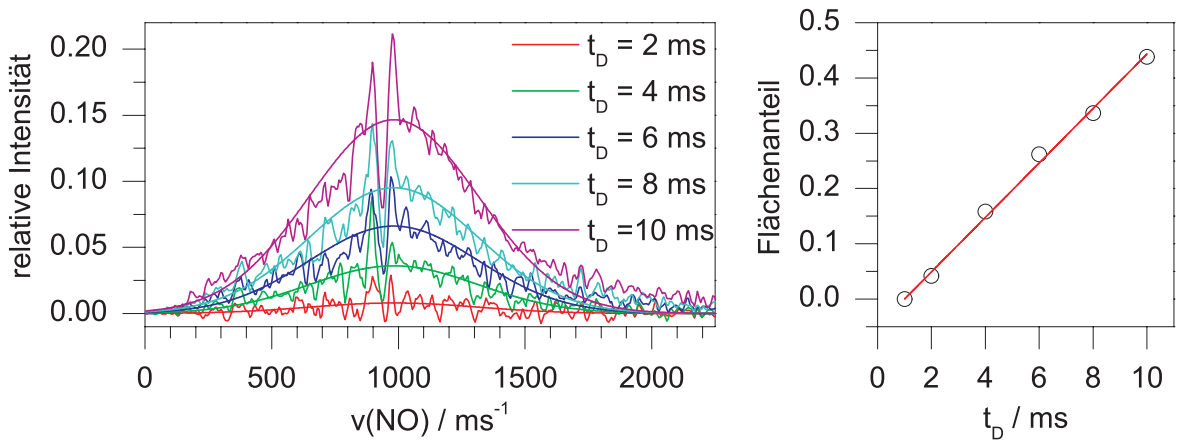


Abb. 6.9: Geschwindigkeitsanteil (links) und Flächenanteil (rechts) der Fragmentverteilung der warmen NO_2 -Moleküle in Abhängigkeit von t_D .

Treten Signale von „heißen“ Molekülen in den Messungen auf, können sie bei der Auswertung prinzipiell berücksichtigt werden, z.B. durch eine zusätzliche Fragmentverteilung beim direkten Fit an das Image. Schwierig gestaltet sich die Analyse jedoch, wenn weitere breite Fragmentverteilungen in den Messungen auftreten. Betrachten wir hierzu obiges Beispiel, die Photolyse von NO_2 bei 225 nm. NO_2 steht im thermischen Gleichgewicht mit NO und N_2O_4 . Ersteres trifft, da es keinem Photolyseprozess unterliegt, in der Mitte der Bilder auf. N_2O_4 hingegen dissoziiert nach Absorption eines Lichtquants in zwei NO_2 -Fragmente, welche ihrerseits, eventuell nach Absorption eines weiteren Lichtquants, in NO und O zerfallen. Das Gleichgewicht zwischen NO_2 und N_2O_4 liegt aufgrund der Düsens temperatur bei den Messungen in Abb. 6.8 weitgehend auf der Seite von NO_2 . Wird die Düsens temperatur auf 30°C gesenkt, verschiebt sich das Gleichgewicht und man kann merklich NO aus der Photolyse von N_2O_4 nachweisen. Abb. 6.10 (links) zeigt hierzu ein Ion-Image, welches, um keine NO -Fragmente von warmen Ausgangsmolekülen nachzuweisen, mit einer Zeitdifferenz von 1 ms aufgezeichnet wurde. Nehmen wir das Ion-Image mit $t_D = 1\text{ ms}$ aus Abb. 6.8 als Referenz und subtrahieren es, erhalten wir die Fragmentverteilung der NO -Moleküle aus der Photolyse von N_2O_4 . Die Geschwindigkeitsverteilung zeigt das Maximum bei 1170 ms^{-1} und eine Halbwertsbreite von 1350 ms^{-1} . Aus dem Vergleich mit der Geschwindigkeitsverteilung der NO -Fragmente aus der Photolyse der warmen NO_2 -Moleküle in Abb. 6.10

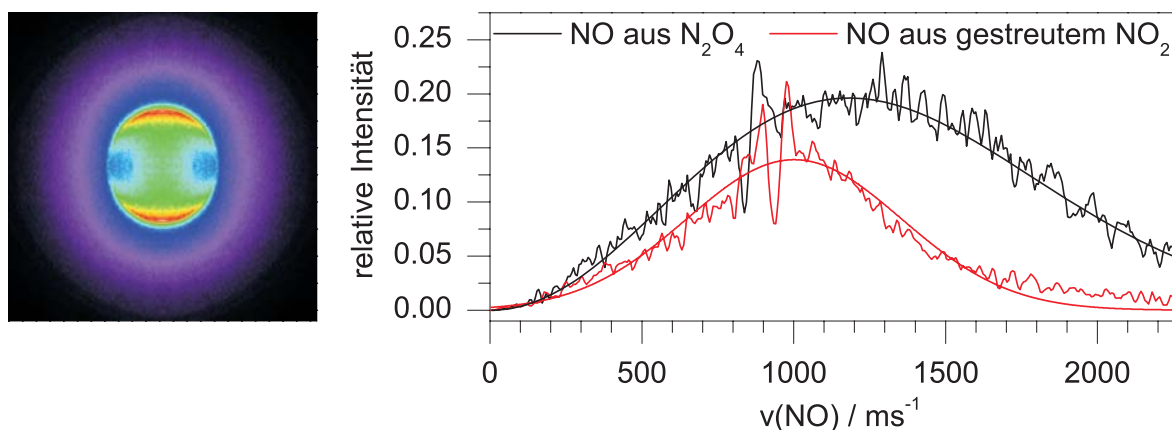


Abb. 6.10: Links: Ion-Image von $\text{NO}(^2\Pi_{1/2}, v=0, j=8.5)$ aus der Photolyse von NO_2 und N_2O_4 . Rechts: Geschwindigkeitsverteilungen der NO -Fragmente aus der Photolyse von N_2O_4 und warmem NO_2 im Vergleich.

(rechts) werden die Unterschiede in beiden Fragmentverteilungen ersichtlich. Dennoch ist eine Trennung der beiden Signalbeiträge bei gleichzeitiger Aufnahme unmöglich, zumal bei diesem Vergleich der Signalbeitrag aus warmen N_2O_4 -Molekülen noch nicht berücksichtigt wurde.

6.2 Detektionssystem

Der Aufbau der Detektionseinheit, bestehend aus Doppel-MCP, Phosphorschirm, Objektiv und CCD-Kamera, ist in Kapitel 4.4 beschrieben. In diesem Kapitel werden wichtige Eigenschaften für die Messungen zu dieser Arbeit besprochen.

6.2.1 Kamera

Im Folgenden werden zwei Eigenheiten der Bilddatenaufnahme beschrieben, der Dunkelstrom des CCD-Chips sowie Digitalisierungsrauschen und Offset der Ausleseelektronik. Beide haben bei konventioneller Datenaufnahme erheblichen Einfluss auf die Qualität der Ion-Images. Erfolgt die Aufnahme nach dem Event-Count Verfahren, definieren sie die Diskriminatorschwelle. Für die Datenaufnahme hingegen spielen sie methodenbedingt keine Rolle.

Ein CCD-Sensor besteht aus lichtempfindlichen Bildelementen (Pixel), die als Matrix angeordnet sind. Bei Belichtung wird in diesen eine der Anzahl der auftreffenden Photonen proportionale Ladung induziert. Die Ladung fließt nicht sofort nach außen ab, wie bei einer Fotodiode, sondern sammelt sich in einem Potentialtopf, der wie ein Kondensator wirkt. Beim Auslesen wird die Ladung ähnlich einer Eimerkette schrittweise von einem Bildelement zum nächsten verschoben, bis sie schließlich als analoger serieller Datenstrom den Ausleseverstärker erreicht. Daher der Name „Charge-coupled Device“ (CCD), welcher übersetzt etwa „ladungsgekoppeltes Bauteil“ bedeutet^a. Der in der Kamera verbaute CCD-Sensor hat bei der Wellenlänge des Phosphorschirms

^aDie Wissenschaftler Willard S. Boyle und George E. Smith erhielten *für die Erfindung des CCD-Sensors* 2009 den Nobelpreis für Physik

($\lambda_{max} \approx 545 \text{ nm}$) eine Quanteneffizienz von etwa 0.32. Der Umrechnungsfaktor des A/D-Wandlers (Dynamikbereich: 12 bit) beträgt $5 \text{ e}^-/\text{bit}$. Treffen während der Belichtung z.B. 1000 Photonen auf ein Bildelement des CCD-Sensors, steht an der entsprechenden Stelle der ausgelesenen Bildmatrix ein digitaler Intensitätswert von $\frac{1000 \cdot 0.32}{5} = 64 \text{ counts}$.

Bei einem CCD-Sensor ist das Hintergrundrauschen zum größten Teil auf Dunkelrauschen zurückzuführen. Es ist also unabhängig vom Lichteinfall auf den Detektor. Ursache für dieses Rauschen ist zum einen der Dunkelstrom der einzelnen lichtempfindlichen Elemente, zum anderen das Rauschen des Ausleseverstärkers. Der Dunkelstrom wird durch thermisch ausgelöste Ladungen erzeugt und ist für jedes Pixel unterschiedlich, was zum Dunkelstromrauschen führt. Die Amplitude des Rauschens wird durch die Temperatur des CCD-Sensors sowie die Länge der Belichtungszeit bestimmt. Bei der verwendeten Kamera wird der CCD-Sensor mittels eines luftgekühlten Peltier-Elements auf $-11 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Erst bei Belichtungszeiten > 20 Sekunden tritt in den Bildern merkliches Dunkelstromrauschen auf. Für die Aufnahme eines Ion-Images werden mehrere Tausend Bilder aufsummiert, was den Rauschpegel entsprechend erhöht. Da der Dunkelstrom für jedes lichtempfindliche Element des Sensors charakteristisch (systematisch) ist, also keine Zufallsgröße darstellt, kann es durch Subtraktion eines Dunkelbildes weitgehend eliminiert werden (Dark-Frame-Subtraktion). Auch bei perfekter Kühlung verbleibt der elektronisch generierte statistische Rauschbeitrag der Ausleseelektronik. Insbesondere bei Belichtungszeiten von weniger als 20 Sekunden (Normalfall) ist das Ausleserauschen der mit Abstand größte Rauschanteil. Bedingt durch die Ausleseelektronik zeigt jedes aufgenommene Bild einen Offset von etwa $58 \pm 1.7 \text{ counts}$. Die Ungenauigkeit ist dabei im Regelfall durch das Ausleserauschen bestimmt und damit gleichverteilt, siehe oben. Abhängig von der Temperatur des Ausleseverstärkers variiert der Mittelwert des Offsets zwischen 51 und 65 counts. Für die Aufnahme eines Ion-Images werden mehrere Tausend Einzelbilder aufsummiert, wodurch der Offset entsprechend ansteigt und eine Korrektur unerlässlich wird. Diese erfolgt, analog der Korrektur des Dunkelstromrauschens, bei der Subtraktion des Dunkelbildes.

Zur Korrektur von Dunkelstromrauschen und Offset wird zu Beginn einer Messung ein Dunkelbild aufgezeichnet und dieses nach jedem Auslesezyklus abgezogen. Kommt

es während der Messung zu Schwankungen der Temperatur des CCD-Sensors oder der Ausleseelektronik, kann dies zu Fehlern führen. Diese können vermieden werden, indem nach jeder Einzelbildaufnahme zusätzlich ein Dunkelbild aufgezeichnet wird. Da dies die Messzeit aber verdoppelt, wird darauf im Regelfall verzichtet. Stattdessen werden die Bilder nach der Datenaufnahme bezüglich Offset und Bildelementen mit besonders hohem Dunkelstrom (Pixelfehler) korrigiert, siehe Kapitel 5.1.1.3, 5.1.1.2 und 5.1.2.4. Bei Messungen mit zwei Lasern werden immer zwei Bilder aufgezeichnet, siehe Kapitel 4.8.1. Aufgrund der Aufnahmetechnik wird durch Subtraktion beider Bilder das Dunkelstromrauschen und der Offset eliminiert, Temperaturschwankungen spielen im Rahmen der Zeitkonstante für die Messung von Signal und Untergrund keine Rolle.

6.2.2 Ortsauflösung

Die Ortsauflösung des Detektors wird durch die Anzahl der Kanäle im MCP, der Korngröße und Dicke der Phosphorschicht auf dem Phosphorschirm und der Pixelzahl des CCD-Sensors bestimmt. Das verwendete MCP ($\varnothing = 40 \text{ mm}$) hat einen Kanaldurchmesser von $d = 15 \mu\text{m}$ und einen Kanalabstand von $p = 20 \mu\text{m}$. Die Dicke der Phosphorschicht beträgt $4\text{--}5 \mu\text{m}$ und die mittlere Korngröße etwa $1 \mu\text{m}$. Die Ortsauflösung des Phosphorschirms ist wesentlich höher als die des MCP-Detektors und spielt für die folgenden Betrachtungen eine untergeordnete Rolle. Ein Leuchtereignis auf dem Phosphorschirm wird durch das Objektiv auf den $2/3''$ -Sensor der Kamera abgebildet. Durch diese Abbildung sieht der Sensor einen verkleinerten Kanaldurchmesser von $d^* = 4 \mu\text{m}$ und Kanalabstand von $p^* = 5.3 \mu\text{m}$ des MCP-Detektors. Der CCD-Sensor hat eine Auflösung von 1280×1024 Pixel, wobei die Kantenlänge eines Pixels $a = 6.7 \mu\text{m}$ und der Abstand zwischen zwei Pixeln $b = 10.3 \mu\text{m}$ beträgt. Abbildung 6.11 zeigt hierzu einen Ausschnitt des CCD-Sensors, überlagert mit den Kanälen des MCP-Detektors.

Mit der konventionellen Velocity-Map Ion-Imaging Technik wird bei idealisierter Betrachtung des verwendeten Detektionssystems bestenfalls die Ortsauflösung der CCD-Kamera erreicht. Die idealisierte Betrachtung setzt voraus, dass die durch ein Ion ausgelösten Elektronen in nur einem Kanal des MCP-Detektors verstärkt werden und die Leuchterscheinung am Phosphorschirm nur einen Pixel des CCD-Elements belichtet.

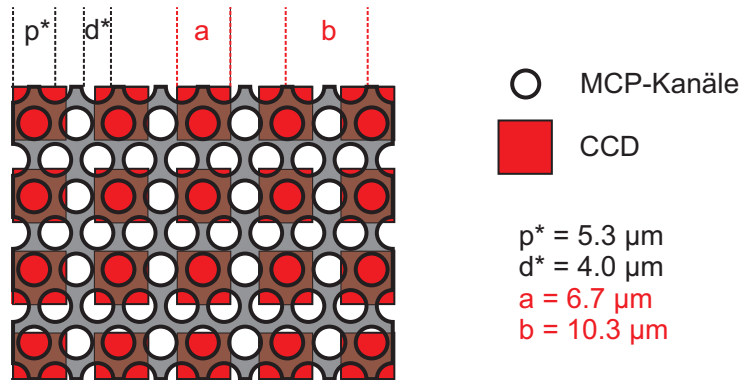


Abb. 6.11: Ausschnitt des CCD-Sensors, überlagert mit den Kanälen des MCP-Detektors.

Tatsächlich nehmen die Kanäle etwa 50 % der Fläche des MCP-Detektors ein, d.h. etwa die Hälfte der Ionen treffen zwischen den Kanälen auf und die ausgeschlagenen Elektronen werden in mehreren benachbarten Kanälen verstärkt, siehe Abbildung 6.11. Jedes Ion löst, seiner kinetischen Energie entsprechend, eine gewisse Anzahl Primärelektronen auf der MCP-Oberfläche aus. Je mehr Primärelektronen ausgelöst werden und je höher die Verstärkung, desto höher wird die Elektronendichte in den Kanälen und desto größer wird die Elektron-Elektron-Abstoßung. Bedingt durch den Übertritt der Elektronen von der ersten zur zweiten Verstärkerstufe des Doppel-MCPs und vom MCP zum Phosphorschirm hat dies eine Vergrößerung des Leuchtflecks am Phosphorschirm zur Folge, siehe Abbildung 4.5. Des Weiteren führen intensive Leuchterscheinungen sowohl auf dem Phosphorschirm als auch auf dem CCD-Sensor zum Energieübertrag auf benachbarte Körner bzw. Pixel („Bleeding-Effekt“). Es besteht daher eine direkte Korrelation zwischen der Intensität eines Leuchtflecks auf dem CCD-Sensor und der Anzahl der belichteten Bildelemente, d.h. der maximal möglichen Auflösung des Detektors bei konventioneller Datenaufnahme. Mit Hilfe des Event-Count-Verfahrens wird ein Leuchtfleck auf seinen Schwerpunkt reduziert und diesem die Intensität 1 zugewiesen, siehe Abschnitt 4.8.1. Unabhängig von der verwendeten Methode (M0, M1, M2, M3, M1D, M2D, M3D) sollte mit den EC-Verfahren stets eine Verbesserung der Ortsauflösung erreicht werden. Wie stark die Verbesserung ist, hängt davon ab, wie gut der berechnete Schwerpunkt des Leuchtflecks mit dem wahren Auftreffpunkt des Ions übereinstimmt. Es ist leicht nachvollziehbar, dass hierbei die Form des Leuchtflecks eine wesentliche

Rolle spielt. Generell gilt, je gleichmäßiger und reproduzierbarer die Intensität um den Schwerpunkt eines Leuchtflecks verteilt ist, desto höher ist die erreichte Ortsauflösung.

Die Intensität und Form eines mit der CCD-Kamera aufgezeichneten Leuchtflecks wird bei der verwendeten Detektionseinheit im Wesentlichen durch die kinetische Energie der Ionen in Richtung Detektor, d.h. durch die Beschleunigungsspannung am Elektrodensatz U_A , durch die Verstärkung des MCP-Detektors, d.h. durch die angelegte Spannung U_{MCP} und durch die Spannung am Phosphorschirm bestimmt. Letztere wurde bei den Messungen zu dieser Arbeit nicht verändert und wird daher im Folgenden nicht weiter diskutiert. Die mittlere Intensität und Form der Leuchtflecke wurde durch Aufnahme von jeweils 20 Bildern der NO-Fragmente aus der Photolyse von NO_2 bei 225 nm mit unterschiedlichen Spannungen U_A und U_{MCP} bestimmt. U_A wurde zwischen 0.5 kV und 3 kV und U_{MCP} zwischen 1.4 kV und 1.7 kV variiert. Um die Wahrscheinlichkeit von Doppelereignissen gering zu halten, wurde die Laserintensität so eingestellt, dass jedes Bild im Mittel 20 Leuchtereignisse enthielt. Somit wurden für jede eingestellte Spannung im Mittel 400 Leuchtereignisse detektiert. Die Koordinaten der Leuchtereignisse wurden nach dem EC-Verfahren M0 bestimmt, d.h. jeder Pixel dessen Intensität über der Diskriminatorschwelle (70 counts) liegt und dessen Nachbapixel weniger intensiv sind, wird als Schwerpunkt eines Leuchtflecks gezählt. Mit Hilfe dieser Koordinaten wurden aus den Bildern Quadrate mit 31 Pixel Seitenlänge (Schwerpunkt im Zentrum) entnommen und gemittelt. Im Anschluss wurde der mittlere Offset (≈ 60 counts), berechnet aus den nicht belichteten Bildelementen, subtrahiert. Alle Quadrate welche sich in den Bildern überschneiden wurden für die nachfolgenden Betrachtungen nicht verwendet (Doppelereignisse).

In Abbildung 6.12 (links) ist die gemessene mittlere Form eines Leuchtflecks für eine Spannung von $U_A = 1.5$ kV und $U_{MCP} = 1.5$ kV abgebildet. Der gemittelte Leuchtfleck ist rotationssymmetrisch bezüglich seines Schwerpunkts und kann sehr gut mit zwei Gauß-Kurven angefitet werden

$$I = \frac{A_1}{\sigma_1^2} \exp\left(\frac{(x - \mu)^2 + (y - \mu)^2}{2\sigma_1^2}\right) + \frac{A_2}{\sigma_2^2} \exp\left(\frac{(x - \mu)^2 + (y - \mu)^2}{2\sigma_2^2}\right). \quad (6.3)$$

In Abbildung 6.12 (rechts) ist der horizontale und vertikale Schnitt durch den Schwerpunkt (Koordinate: (μ, μ) mit $\mu = 15$ Pixel) abgebildet. Die durchgezogene Linie zeigt

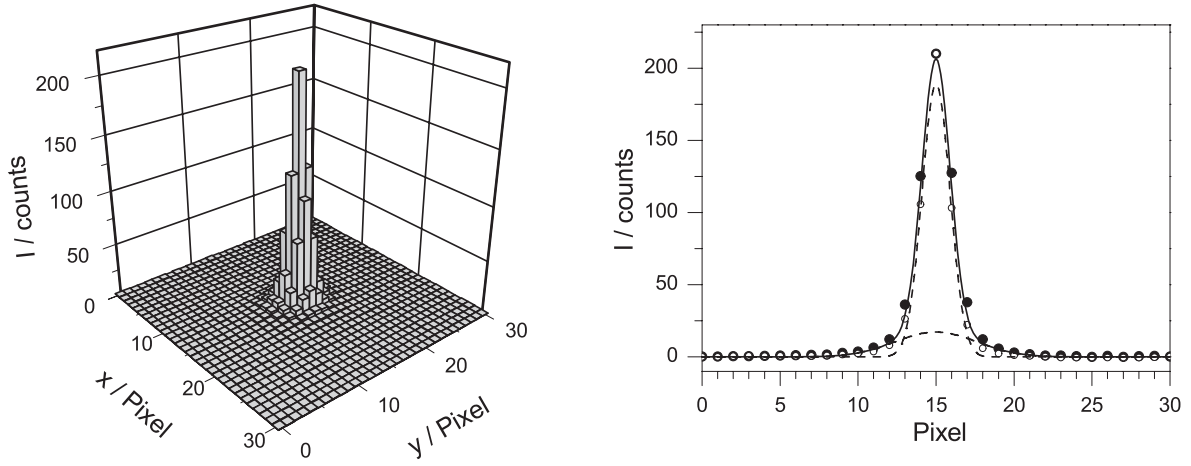


Abb. 6.12: Links: Gemittelter Leuchtfleck für eine Spannung von $U_A = 1.5 \text{ kV}$ und $U_{MCP} = 1.5 \text{ kV}$. Rechts: Horizontaler (schwarze Punkte) und vertikaler (weiße Punkte) Schnitt durch den Schwerpunkt des Leuchtflecks. Die durchgezogene Linie zeigt das Ergebnis des zweidimensionalen Fits von Gleichung (6.3) an den Leuchtfleck und die unterbrochenen Linien die zwei zugrunde liegenden Gauß-Kurven.

das Ergebnis eines zweidimensionalen Fits und die unterbrochenen Linien die zwei Gauß-Funktionen. Die erste Funktion besitzt eine Amplitude $A_1 = 152 \pm 2 \text{ counts} \cdot \text{Pixel}^2$ und eine Standardabweichung $\sigma_1 = 0.897 \pm 0.005 \text{ Pixel}$. Die Amplitude der zweiten Kurve beträgt $A_2 = 119 \pm 3 \text{ counts} \cdot \text{Pixel}^2$ und die Standardabweichung $\sigma_2 = 2.63 \pm 0.06 \text{ Pixel}$. Das Integral unter beiden Kurven entspricht der Gesamtintensität und beträgt $I_g = 1700 \text{ counts}$. Die Intensität des Schwerpunkts ist die maximale Intensität und beträgt $I_{max} = 206 \text{ counts}$. Als Fläche F des Leuchtflecks (Anzahl der belichteten Bildelemente) wird die Kreisfläche mit der doppelten Halbwertsbreite der zweiten, breiteren Gauß-Kurve als Durchmesser verwendet. Mit Hilfe von σ_2 errechnet sich F damit zu

$$F = 8\pi \ln 2 \cdot \sigma_2^2 \approx 17.42 \cdot \sigma_2^2. \quad (6.4)$$

In dem Beispiel beträgt $F = 120 \text{ Pixel}^2$. Für alle anderen Spannungen sind die Ergebnisse des Fits von Gleichung (6.3) an die Leuchtflecke in Tabelle A.3 zusammengefasst.

Man kann die Parameter aus Gleichung (6.3) auf ihre Abhängigkeit bezüglich U_A und U_{MCP} analysieren. Wie Abbildung 6.13 zeigt, sind die Amplituden A_1 und A_2 linear von U_A und exponentiell von U_{MCP} abhängig und können daher durch

$$A_i = (a_i + b_i \cdot U_A) \cdot \exp(c_i \cdot U_{MCP}) \quad (6.5)$$

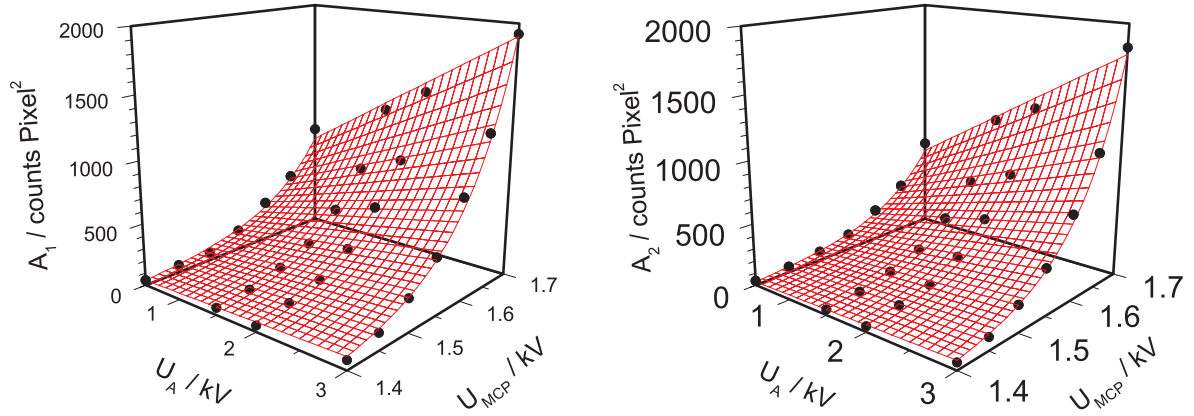


Abb. 6.13: Schwarze Punkte: Amplituden A_1 (links) und A_2 (rechts) aus Gleichung (6.3) in Abhängigkeit von U_A und U_{MCP} . Rote Fläche: Ergebnis des zweidimensionalen Fits von Gleichung (6.5) an die Messpunkte.

beschrieben werden. Die Werte der Parameter, erhalten durch einen zweidimensionalen Fit, betragen $a_1 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ counts} \cdot \text{Pixel}^2$, $b_1 = 2.4 \cdot 10^{-5} \text{ counts} \cdot \text{Pixel}^2 \cdot \text{kV}^{-1}$, $c_1 = 9.848 \text{ kV}^{-1}$, $a_2 = 6 \cdot 10^{-6} \text{ counts} \cdot \text{Pixel}^2$, $b_2 = 5.9 \cdot 10^{-6} \text{ counts} \cdot \text{Pixel}^2 \cdot \text{kV}^{-1}$ und $c_2 = 10.664 \text{ kV}^{-1}$. Für die Standardabweichungen σ_1 und σ_2 wird kein so eindeutiger funktioneller Zusammenhang bezüglich der Spannungen gefunden wie für die Amplituden, siehe Abbildung 6.14. Tendenziell nehmen die Standardabweichungen mit zunehmenden Spannungen zu. In erster Näherung kann man einen linearen Zusammenhang ansetzen

$$s_i = d_i \cdot U_A + f_i \cdot U_{MCP}. \quad (6.6)$$

Die Werte der Parameter, erhalten durch einen zweidimensionalen Fit, betragen dann $d_1 = 0.026 \text{ Pixel} \cdot \text{kV}^{-1}$, $f_1 = 0.555 \text{ Pixel} \cdot \text{kV}^{-1}$, $d_2 = 0.140 \text{ Pixel} \cdot \text{kV}^{-1}$ und $f_2 = 1.52 \text{ Pixel} \cdot \text{kV}^{-1}$. In Abbildung 6.15 ist die Intensität des Schwerpunkts eines Leuchtflecks I_{max} gegen seine Gesamtintensität I_g aufgetragen. Wie zu erwarten, läuft I_{max} für große I_g gegen einen Maximalwert. Beschrieben wird der funktionelle Zusammenhang durch

$$I_{max} = g \cdot (1 - \exp(-h \cdot I_g)), \quad (6.7)$$

mit $g = 2750 \text{ counts}$ und $h = 5 \cdot 10^{-5} \text{ counts}^{-1}$, wobei g den Maximalwert darstellt.

Mit Hilfe obiger Daten kann man aus einem konventionell aufgezeichneten Ion-Image die Verbreiterung in der Fragmentverteilung, welche auf die endliche Größe der

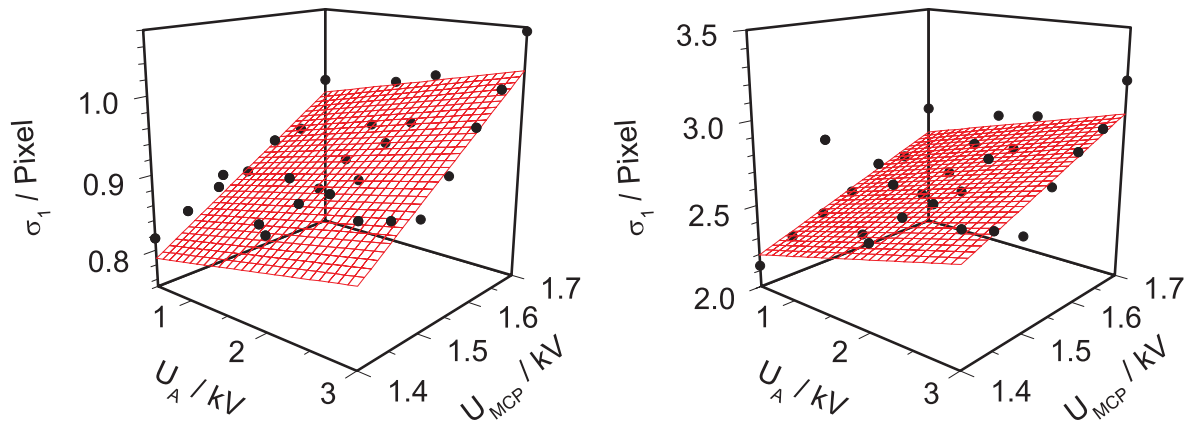


Abb. 6.14: Schwarze Punkte: Standardabweichung σ_1 (links) und σ_2 (rechts) aus Gleichung (6.3) in Abhängigkeit von U_A und U_{MCP} . Rote Fläche: Ergebnis des zweidimensionalen Fits der Ebenengleichung (6.6) an die Messpunkte.

Leuchtflecke zurückzuführen ist, herausrechnen. Das so erhaltene Ion-Image kann dann mit dem Ion-Image, welches mit dem EC-Verfahren aufgezeichnet wurde, im Folgenden als EC-Image bezeichnet, verglichen werden. Um die Verbreiterung in dem Ion-Image herauszurechnen, müsste die Leuchtfleckform entfaltet werden. Da eine Entfaltung bezüglich verrauschter Daten einen instabilen Vorgang darstellt und daher bei der Anwendung auf das Ion-Image zu keinem sinnvollen Ergebnis führt, wird das Problem von der anderen Seite angegangen. Es wird das EC-Image mit der Leuchtfleckform ge-

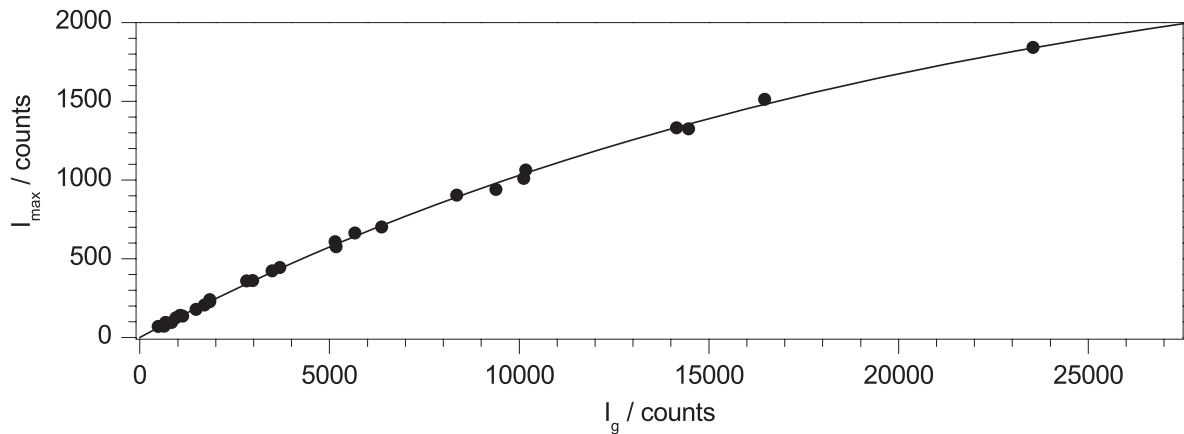


Abb. 6.15: Schwarze Punkte: Intensität des Schwerpunkts eines Leuchtflecks I_{max} , aufgetragen gegen seine Gesamtintensität I_g . Schwarze Kurve: Ergebnis des Fits von Gleichung (6.7) an die Messpunkte.

faltet und das so erhaltene Ion-Image, im Folgenden als ECG-Image bezeichnet, mit dem konventionell aufgezeichneten verglichen. Abbildung 6.16 zeigt hierzu drei Bilder von $\text{NO}(^2\Pi_{1/2}, v''=0, j''=14.5)$ aus der Photolyse von NO_2 bei 225 nm mit $\text{O}(^1\text{D})$ als Gegenfragment. Im linken Bild ist das konventionell aufgezeichnete Ion-Image abgebildet, das mittlere zeigt das EC-Image und das rechte das ECG-Image. Das Ion-Image und das EC-Image wurden gleichzeitig aufgezeichnet, d.h. eventuell auftretende Unterschiede in

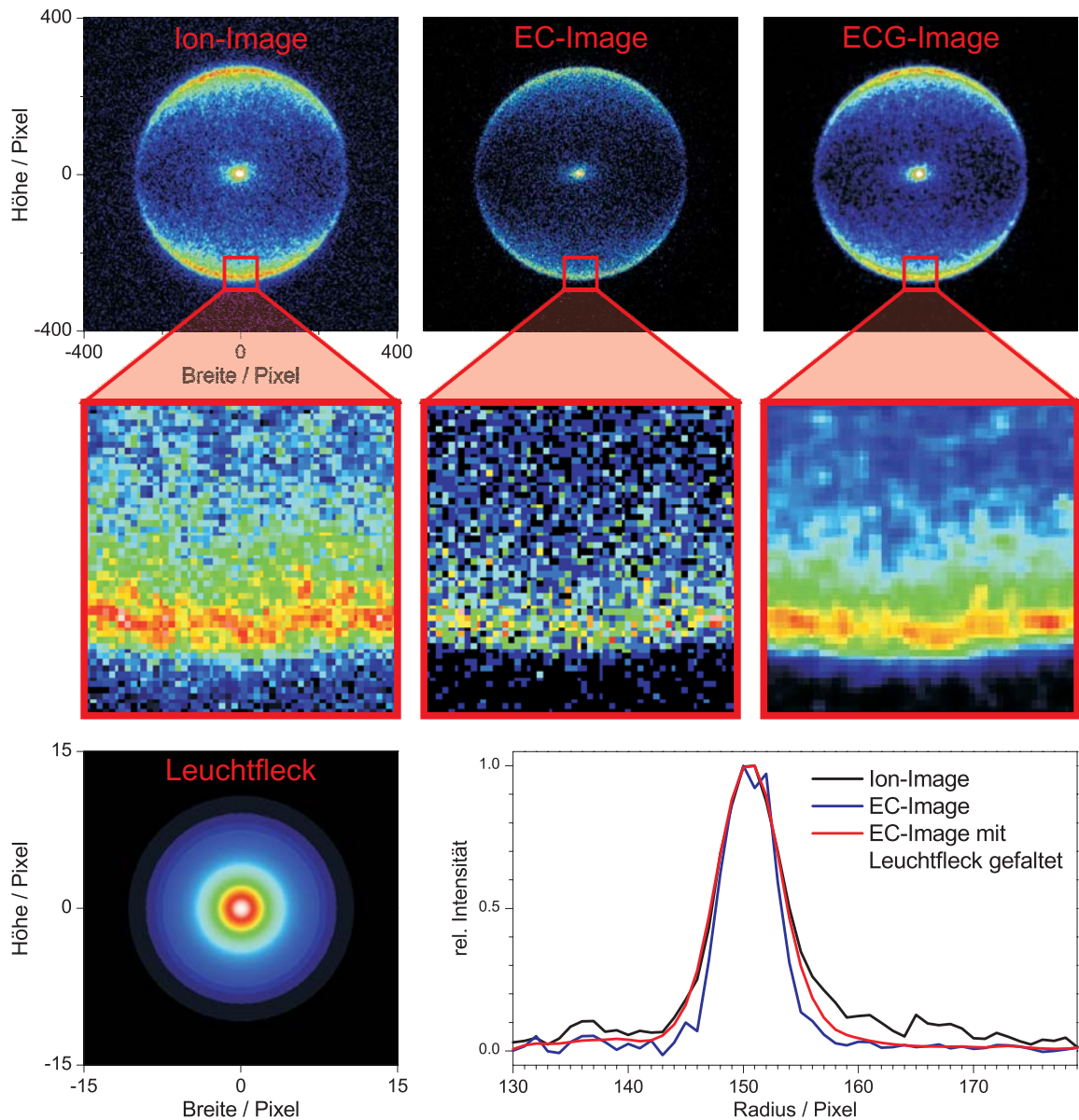


Abb. 6.16: Vergleich der Ortsauflösung bei konventioneller Datenaufnahme und Aufnahme mit der EC-Methode.

den Bildern sind ausschließlich auf die Art der Datenaufnahme zurückzuführen. Die für die Faltung benötigte Leuchtfleckform wurde aus der Abzugs- und Verstärkerspannung ($U_A = U_{MCP} = 1.5 \text{ kV}$) mit Hilfe der Gleichungen (6.3), (6.5) und (6.6) simuliert und ist unten links abgebildet. Um kein NO aus der Dissoziation von N_2O_4 zu detektieren, wurde während der Messung das Gleichgewicht $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + 2\text{O}$ durch Aufheizen der Düse auf 100°C nach rechts verschoben. Dies bedingt jedoch eine sehr hohe Konzentration an molekularem NO im Düsenstrahl. Die Experimente wurden mit einem Laser durchgeführt, wodurch sehr hohe Pulsenergien ($\approx 300 \mu\text{J}$) benötigt wurden. In den Bildern wurde daher jedes der wenigen vorhandenen, warmen NO-Moleküle als Fleck in der Mitte des Bildes nachgewiesen. Anhand der gezeigten Vergrößerungen ist schon in den Bildern eine Verbesserung der Ortsauflösung mit dem EC-Verfahren ersichtlich. Unter den Images sind die, mittels Abel-Inversion berechneten, Radialanteile der Fragmentverteilung abgebildet. Vergleicht man die Halbwertsbreiten, kann eine Abnahme um 15 % von 6.7 Pixel (Ion-Image) auf 5.7 Pixel (EC-Image) festgestellt werden. Betrachtet man den Radialanteil der Fragmentverteilung aus dem ECG-Image, nimmt dessen Halbwertsbreite wieder auf 6.7 Pixel zu, stimmt also mit der Halbwertsbreite des Radialanteils der Fragmentverteilung aus dem Ion-Image überein. Die Kurven weichen an ihrer rechten Flanke (Radius > 155 Pixel) geringfügig voneinander ab. Dies ist, wie in Abbildung 6.17 anhand von ausgewählten Leuchtflecken gezeigt, auf eine bezüglich des Zentrums der Fragmentverteilung rotationssymmetrische Asymmetrie der Leuchtflecke zurückzuführen. In den Bildern ist der Schwerpunkt des Leuchtflecks (roter Punkt) und

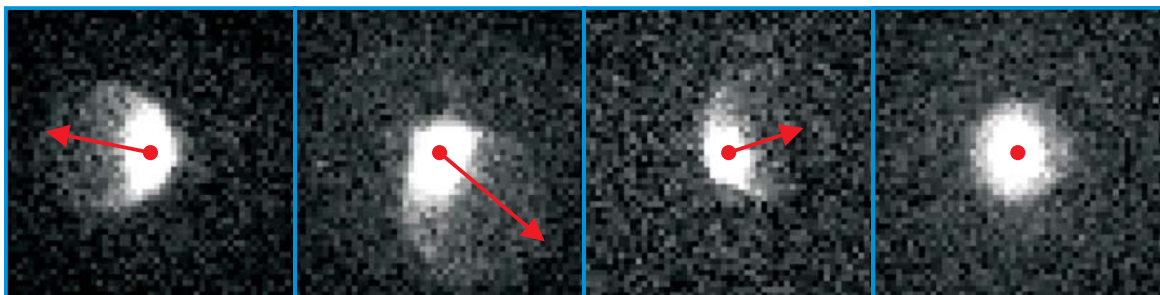


Abb. 6.17: Bilder (50×50 Pixel) einzelner Leuchtflecke. Der rote Punkt zeigt den Pixel mit maximaler Intensität und der rote Pfeil den Geschwindigkeitsvektor des Ions parallel zur MCP-Oberfläche. Die Intensitätsachse läuft von 0 % (Schwarz) bis 5 % I_{max} (Weiß).

der Geschwindigkeitsvektor des zugrunde liegenden Ions parallel zur MCP-Oberfläche (roter Pfeil) eingezeichnet. Die Asymmetrie nimmt mit zunehmender Geschwindigkeit zu und zeigt in Flugrichtung des Ions. Trifft das Ion im Zentrum der Fragmentverteilung auf, besitzt also keine Geschwindigkeitskomponente parallel zur Detektoroberfläche, wird auch keine Verzerrung beobachtet, siehe rechtes Bild. Erklärt wird dies dadurch, dass die Ionen aus der MCP-Oberfläche in Flugrichtung mehr Elektronen ausschlagen als senkrecht dazu. Je größer der Abstand ihres Auftreffpunkts vom Zentrum der Fragmentverteilung, d.h. je flacher ihr Auftreffwinkel, desto größer ist die Verzerrung. Bei der Datenaufnahme mit dem EC-Verfahren stehen mehrere Methoden zur Bestimmung des Schwerpunkts eines Leuchtflecks zur Verfügung, siehe Abschnitt 4.8.1. Wie Abbildung 6.18 zeigt, wird die Auflösung dadurch nicht beeinflusst.

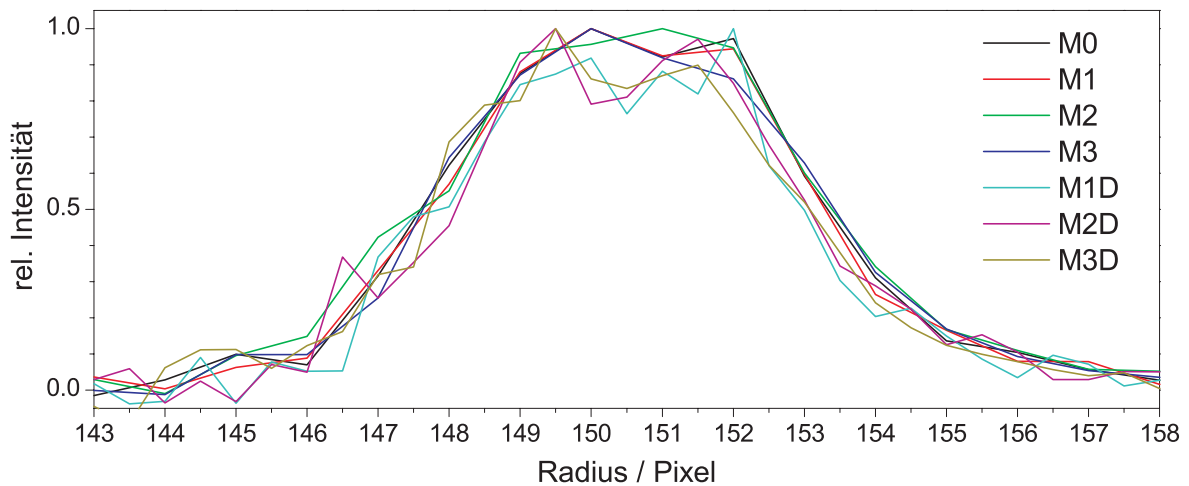


Abb. 6.18: Vergleich der Ortsauflösung der verschiedenen EC-Methoden.

Zusammenfassend lassen sich für den verwendeten Detektor folgende wichtige Aussagen treffen. Der Auftreffpunkt des Ions stimmt mit dem Schwerpunkt des Leuchtflecks sehr gut überein, d.h. das EC-Image entspricht dem idealen Ion-Image. Dabei spielt die Art der Schwerpunktbestimmung des Leuchtflecks keine Rolle. Bei konventioneller Datenaufnahme zeigen die Radialanteile der Fragmentverteilung an ihrer rechten Flanke eine leichte Verzerrung, welche auf eine bezüglich des Schwerpunkts der Fragmentverteilung rotationssymmetrische Asymmetrie der Leuchtflecke zurückzuführen ist.

6.3 Kalibrierung

Die Geschwindigkeit \vec{v} der Photolysefragmente ist direkt proportional zum Radius \vec{r} der aus dem Ion-Image durch Abel-Inversion errechneten 3d-Fragmentverteilung. Daher kann der Radialanteil der Fragmentverteilung $I(r)$ direkt in die Geschwindigkeitsverteilung $I(v)$ übersetzt werde. Für die Umrechnung gilt

$$v = k \sqrt{\frac{q \cdot U_A}{m}} \cdot r. \quad (6.8)$$

U_A bezeichnet die Abzugsspannung an der Ionenoptik, m die Ionenmasse und q die Ladung. Die Kalibrierung der Apparatur wurde mit Hilfe der NO-Fragmentverteilung aus der Photolyse von NO_2 in $\text{NO}(^2\Pi_\Omega, v'', j'')$ und $\text{O}(^1\text{D})$ durchgeführt. Aus den skalaren Erhaltungsgrößen in Kapitel 2.1 ergibt sich die Geschwindigkeit eines NO-Fragments v_{rms}^{NO} zu

$$v_{rms}^{NO} = \sqrt{\frac{2(E_{Ph} - D_0 - E_{int}^{NO} - E_{el}^O)}{m_{NO} \left(1 + \frac{m_{NO}}{m_O}\right)}}. \quad (6.9)$$

Die Dissoziationsenergie beträgt $D_0 = 25128.6 \text{ cm}^{-1}$ [102], die elektronische Energie der entstehenden Sauerstoffradikale $E_{el}^O = 15867 \text{ cm}^{-1}$, die NO-Masse $m_{NO} = 4.983 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ und die O-Masse $m_O = 2.657 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$. Die Photolyseenergie E_{Ph} ergibt sich aus der Wellenlänge des Photolyselasers und die innere Energie E_{int}^{NO} kann mit den Gleichungen (5.50), (5.51) und (5.52) aus den rovibronischen Zuständen der selektiv nachgewiesenen NO-Fragmente berechnet werden.

Mit Hilfe der Gleichungen (6.8) und (6.9) kann mit den durch Abel-Inversion aus den gemessenen Ion-Images berechneten 3d-Fragmentverteilungen die Kalibrierung der Velocity-Map Ion-Imaging Apparatur erfolgen. In Tabelle A.4 im Anhang sind die hierzu benötigten Ergebnisse aus den Messungen zusammengefasst. Aus ihnen ergibt sich die Kalibrierkonstante zu

$$k = (8.91 \pm 0.05) \cdot 10^{-5} \text{ Pixel}^{-1}. \quad (6.10)$$

7 Photodissoziation von NO₂ im (2)²B₂ Zustand

Die Photolyse von Stickstoffdioxid in Stickstoffmonoxid und Sauerstoff wird seit mehr als 50 Jahren mit einer Vielzahl an experimentellen und theoretischen Verfahren untersucht. Von besonderem Interesse ist hierbei die Rolle des dreiatomigen Moleküls in der Photochemie der Atmosphäre [2, 103]. Als Bestandteil der bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe entstehenden Stickoxide (NO_x) trägt es wesentlich zur allgemeinen Luftverschmutzung bei [104]. Beispielsweise sind die Stickoxide Komponenten des photochemischen Smogs („Los Angeles Smog“), welcher bei windarmen Schönwetterperioden in Ballungsgebieten mit hoher Fahrzeugdichte entsteht. NO₂ bewirkt dann über

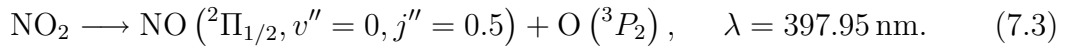


die Bildung von Ozon, einem typischen Atemgift. In der Grundlagenforschung nimmt das dreiatomige Radikal NO₂ aufgrund der starken vibronischen Kopplung innerhalb der unteren elektronischen Zustände eine herausragende Stellung bei der Untersuchung von dynamisch getriebenen (nicht statistischen) Zerfallsprozessen ein [19, 105–108].

Als kleines Molekül, welches bei der Photolyse in ein atomares und ein molekulares Fragment zerfällt, eignet sich NO₂ hervorragend als Testsubstanz für die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte 3d-REMPI-Spektroskopie. Bevor die Messungen beschrieben und die Ergebnisse diskutiert werden, folgt eine kurze Einführung in die Photophysik von NO₂. Diese beschränkt sich auf die für diese Arbeit wesentlichen Punkte. Ein weiterer Abschnitt beschäftigt sich mit dem in früheren Arbeiten oft vernachlässigten thermodynamischen Gleichgewicht zwischen NO₂ und seinem Dimer N₂O₄.

7.1 Photophysik von NO₂

Abb. 7.1 zeigt das UV-Absorptionsspektrum von NO₂ zwischen 200 nm und 700 nm. In diesem spektralen Bereich sind zwei breite Banden enthalten [109–113]. Die erste Bande zwischen 250 und 650 nm entspricht der Anregung aus dem $1^2A'(1^2A_1, \tilde{X})$ Grundzustand in die beiden elektronisch angeregten Zustände 1^2B_1 und $2^2A'(1^2B_2, \tilde{A})$, wobei letzterer wegen der größeren Oszillatorstärke stark überwiegt [19]. Die Bezeichnung der Zustände ist bzgl. C_S- und C_{2v}-Symmetrie angegeben. Im Energieniveauschema von NO₂ in Abb. 7.2 sind die entsprechenden Übergänge mit (i) und (ii) bezeichnet [112, 114, 115]. Der Grundzustand \tilde{X} ist mit dem ersten angeregten Zustand \tilde{A} über eine konische Durchschneidung (CI) verbunden, in Abb. 7.5 (b) bei einem Winkel von etwa 110° erkennbar. Als Konsequenz der CI sind beide Zustände stark gekoppelt, was die komplexe Struktur der ersten Absorptionsbande erklärt [107, 116, 117]. Nahe am Maximum der ersten Absorptionsbande wird die Dissoziationsschwelle $D_0 = 25128.57 \pm 0.05 \text{ cm}^{-1}$ erreicht [102]



Bei höherer Anregungsenergie wird die Bildung von NO(${}^2\Pi_{3/2}$) (119.82 cm⁻¹ über dem ${}^2\Pi_{1/2}$ -Zustand [83]) und O im 3P_1 - bzw. 3P_0 -Zustand (158.26 cm⁻¹ bzw. 226.98 cm⁻¹

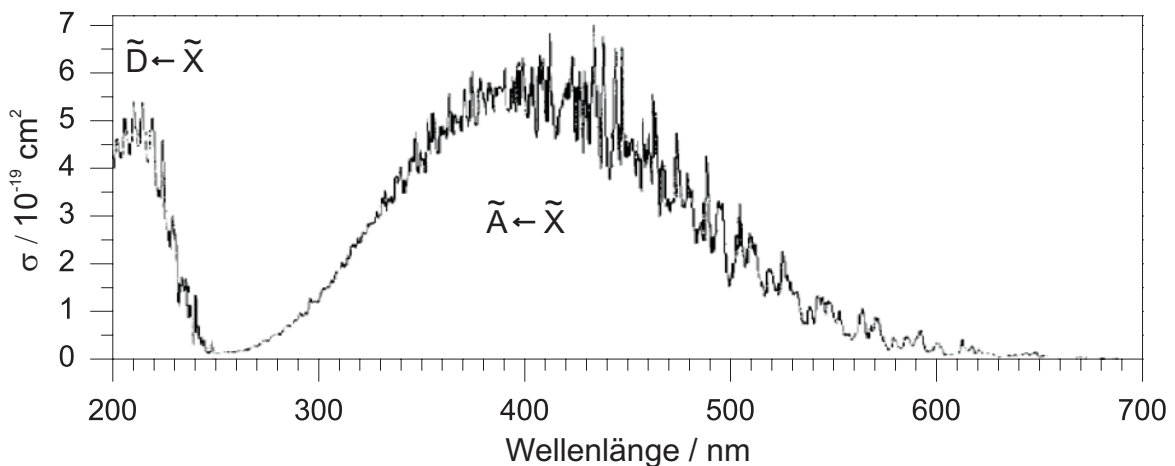
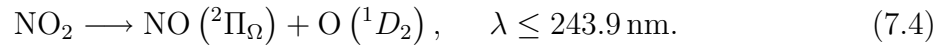


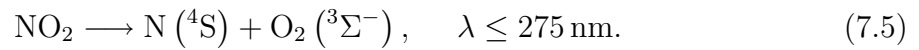
Abb. 7.1: Reproduziertes Absorptionsspektrum von NO₂ [109]. Das Spektrum ist bezüglich N₂O₄ korrigiert.

über dem 3P_2 -Zustand [118]) energetisch möglich. Zur Photolyse aus der ersten Absorptionsbande, sichtbarer Wellenlängenbereich, existieren zu viele Arbeiten um hier einen umfassenden Überblick der Ergebnisse zu geben. Es sei auf die Arbeiten [18, 19, 80, 102, 105, 116, 117, 119–132] verwiesen, wobei die Liste keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt.

Die Photolyse von NO_2 nach Anregung in die zweite Absorptionsbande ist weniger genau untersucht und Gegenstand dieser Arbeit. Im Unterschied zur Photolyse im Sichtbaren, ist ab 40996.41 cm^{-1} Anregungsenergie zusätzlich der Produktkanal mit Sauerstoff im ersten angeregten Zustand (1D_2) als Gegenfragment energetisch möglich [102, 118]



Dieser Produktkanal wird im Folgenden mit (2) bezeichnet und der Produktkanal aus Gleichung 7.3 mit (1). Energetisch ebenfalls möglich ist der Produktkanal



Dieser wurde experimentell noch nicht beobachtet, woraus sich eine verschwindende Quantenausbeute ableiten lässt [107].

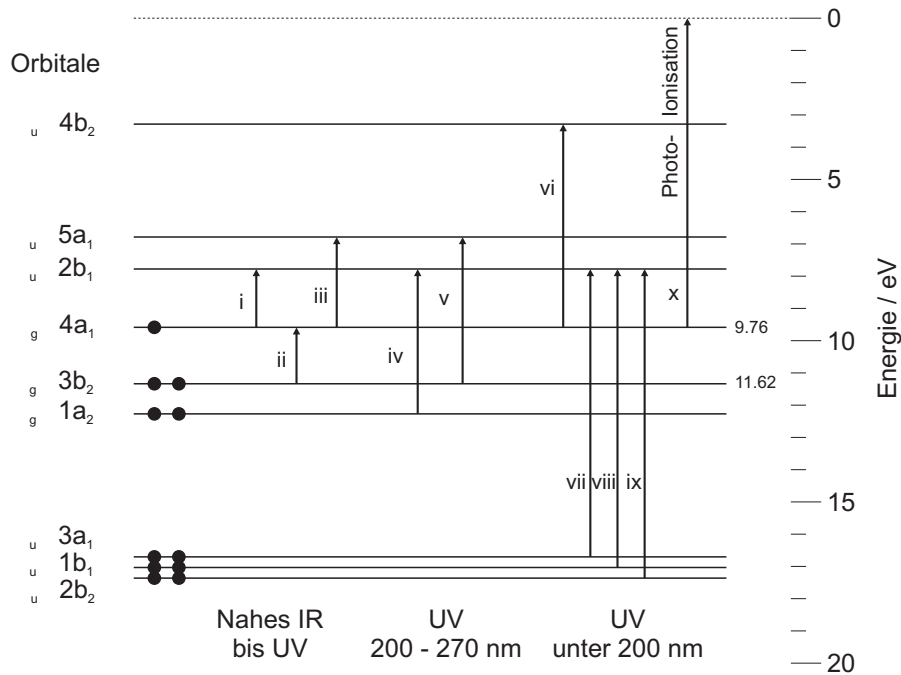


Abb. 7.2: Reproduziertes Energieniveau-Schema von NO_2 [115].

Im Spektralbereich unter 250 nm spielt das Gleichgewicht zwischen NO_2 und seinem Dimer N_2O_4 eine wesentliche Rolle und darf keinesfalls unberücksichtigt bleiben. Abb. 7.3 zeigt hierzu das Absorptionsspektrum von N_2O_4 (a) und NO_2 (b) im Vergleich. Unterhalb von 250 nm steigt das Verhältnis der Absorptionsquerschnitte $\text{N}_2\text{O}_4/\text{NO}_2$ schnell von ca. 0.01 bei 400 nm auf ca. 100 nahe 200 nm an. Bei der Photolyse von N_2O_4 wird, ebenso wie bei der Photolyse des Monomers, $\text{NO}(^2\Pi_\Omega)$ und $\text{O}(^3\text{P}_j, ^1\text{D}_2)$ gebildet. Je nach Messverfahren gestaltet es sich schwierig bis unmöglich zwischen den Produktkanälen von NO_2 und N_2O_4 eindeutig zu unterscheiden [6,133–135]. Die Messbedingungen müssen so gewählt werden, dass nur die interessierende Spezies, NO_2 oder N_2O_4 , vorliegt. Unter Normalbedingungen liegt NO_2 zu etwa 80 % als Dimer vor. In Kapitel 7.2 wird gezeigt, wie durch spezielle experimentelle Bedingungen der Dimerenanteil deutlich unter 1 % verringert werden kann.

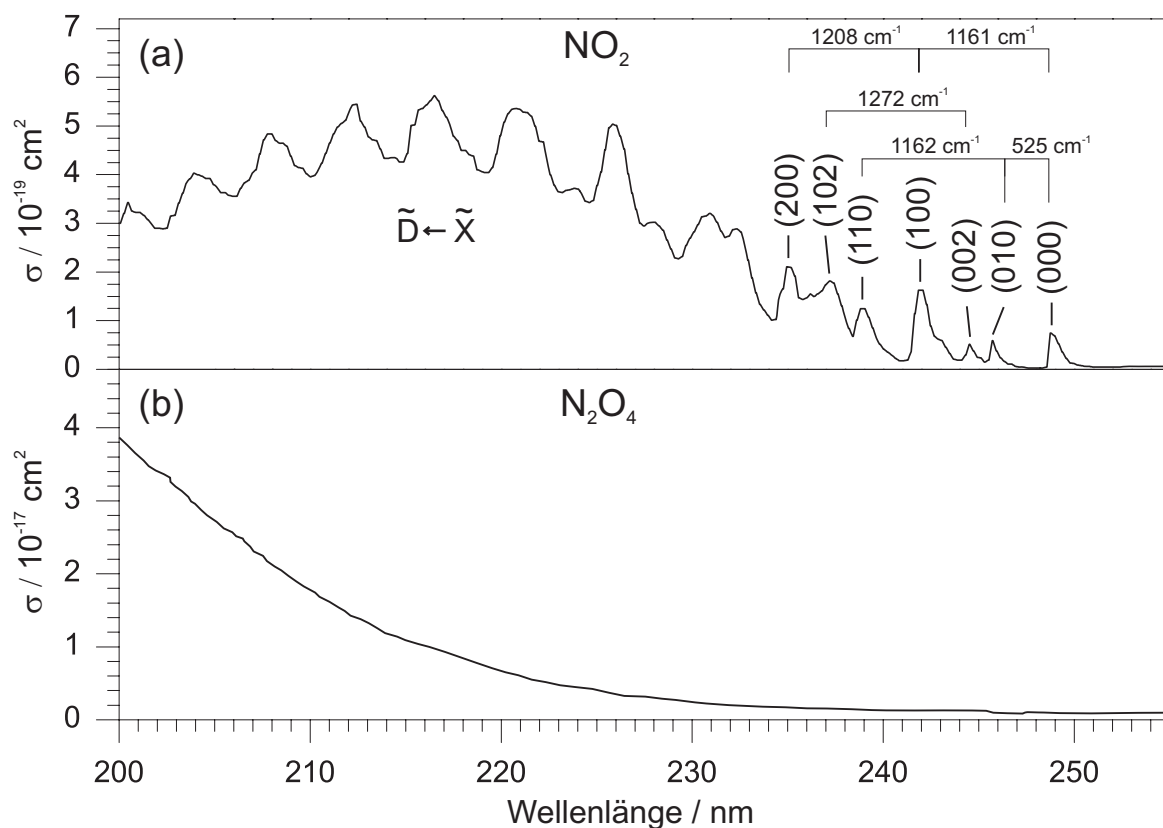


Abb. 7.3: (a) Reproduziertes Absorptionsspektrums von NO_2 [113]. Die Zuordnung der Normalmoden und die angegebenen Energieunterschiede entstammen [136]. (b) Reproduziertes Absorptionsspektrum von N_2O_4 [109].

Die Anregung von NO_2 innerhalb der zweiten Absorptionsbande erfolgt aus dem Grundzustand in den $3^2\text{A}'(2^2\text{B}_2, \tilde{D})$ Zustand. Das Absorptionsspektrum zeigt hier eine etwas einfachere Schwingungsstruktur als im Sichtbaren, vgl. Abb. 7.3 (a). Die Absorptionslinien nahe am Ursprung sind gut voneinander getrennt und können mit den Quantenzahlen v_1 (symmetrische Streckschwingung), v_2 (Biegeschwingung) und v_3 (antisymmetrische Streckschwingung) bezeichnet werden [136]. Die diffusen Banden unterhalb von 230 nm zeigen eine Progression von etwa 940 cm^{-1} und werden der symmetrische Streckschwingung zugewiesen [107]. Der elektronische Übergang entspricht einer Überlagerung der in Abb. 7.2 mit (iv) und (v) bezeichneten Übergänge $5a_1 \leftarrow 3b_2$ und $2b_1 \leftarrow 1a_2$. Aus der Rotationsfeinstruktur der (000) Schwingungsbande (40126 cm^{-1}) konnten die Symmetrie des angeregten Zustands ($^2\text{B}_2$) [137], die Gleichgewichtsgeometrie ($R_{\text{NO}} = 1.314\text{ \AA}$, $\angle\text{ONO} = 120.8^\circ$) und die Lebensdauer ($42 \pm 5\text{ ps}$) [138] abgeleitet werden. Die Lebensdauer nimmt mit zunehmender Anregungsenergie stark ab und erreicht bei der (002) Schwingungsbande (42495 cm^{-1}) ihr Minimum von unter 100 fs [136, 139]. Die Abnahme der Lebensdauer mit zunehmender Anregungsenergie ist dabei vom Auftreten des Produktkanals (2) unabhängig.

Rechnungen von Schinke et al. [107] zeigen für den Produktkanal (1) einen adiabatischen Zerfallsprozess. Der \tilde{D} Zustand ist schwach gebunden, mit einer flachen Barriere entlang der Koordinate der asymmetrischen Streckschwingung, vgl. Abb. 7.4. Ähnlich wie bei Ozon schneidet ein hoch angeregter und entlang der Bindungskordinate R_1 stark repulsiver Zustand die energetisch niedrigeren Potentialflächen und führt (diabatisch) zu den Grundzustandsprodukten [140, 141]. Der \tilde{D} Zustand koppelt diabatisch mit dem energetisch nächst höheren $^2\text{A}'$ Zustand, was zum Produktkanal (2) führt. Die Kopplung der zwei Zustände definiert das Verhältnis zwischen den Produktkanälen (1) und (2). Die Effizienz der Kopplung wird durch den Energieunterschied ΔE_x an der vermiedenen Kreuzung bestimmt. Ist ΔE_x groß, erfolgt die Photolyse hauptsächlich adiabatisch über den Produktkanal (1) und der Sauerstoff entsteht in den $^3\text{P}_j$ -Zuständen. Bei kleinem ΔE_x wird hingegen der diabatische Produktkanal (2) bevorzugt und der Sauerstoff wird im $^1\text{D}_2$ -Zustand gebildet. ΔE_x hängt stark von den Bindungslängen und dem Bindungswinkel ab. Am kleinsten ist ΔE_x für Bindungswinkel um 110° und bei

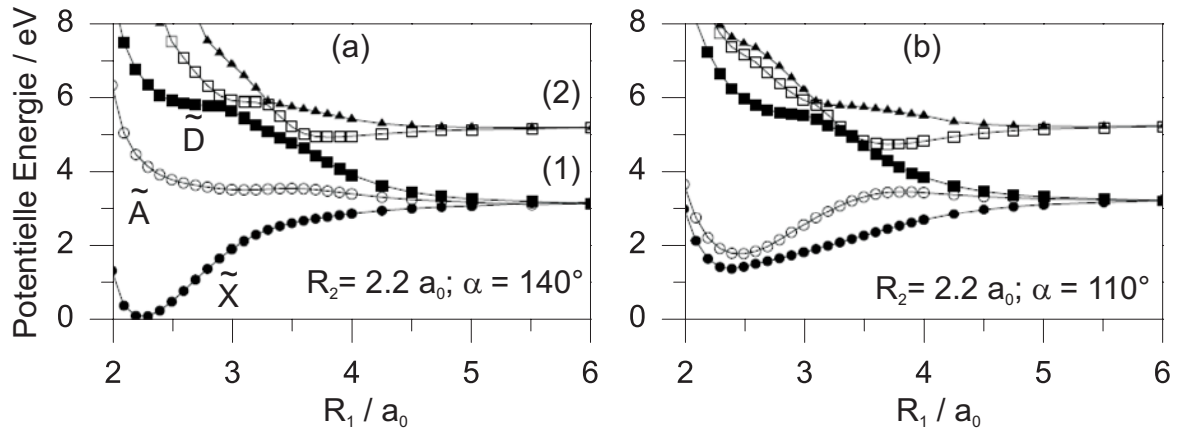


Abb. 7.4: Reproduzierte eindimensionale Schnitte durch die Potentialflächen der untersten fünf Zustände von NO_2 entlang der O-NO Bindungskordinate R_1 [107]. R_2 bezeichnet den Bindungsabstand im NO-Gegenfragment und α den O-N-O Bindungswinkel. Der Ursprung der Energieachse ($E = 0 \text{ eV}$) ist die Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustands ($R_1 = R_2 = 2.261 a_0$ und $\alpha = 134.3^\circ$).

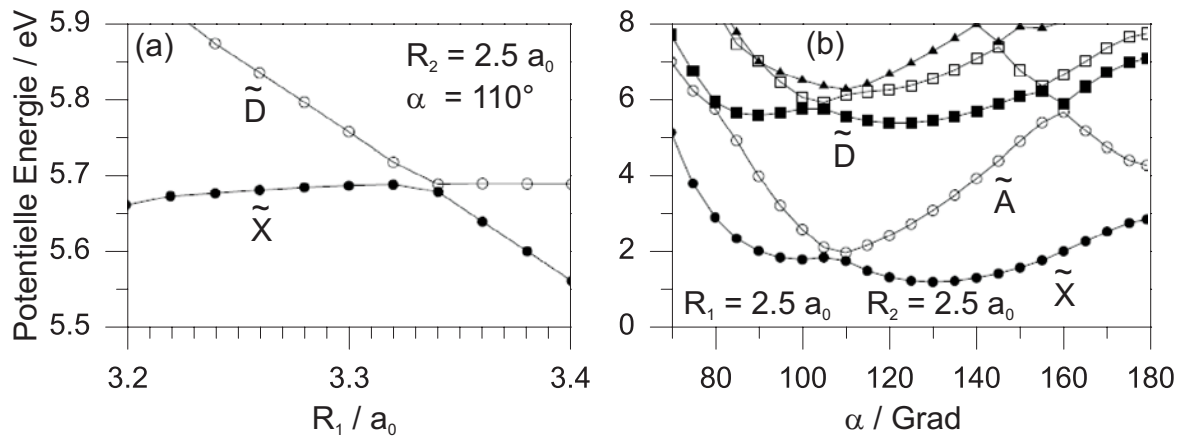


Abb. 7.5: (a) Eindimensionaler Schnitt durch die Potentialflächen des dritten und vierten $^2A'$ Zustands bei einem Bindungswinkel von 110° . Für $R_1 = 2.5 a_0$ ist der Energieunterschied zwischen den zwei Zuständen am kleinsten. (b) Eindimensionaler Schnitt durch die Potentialflächen der untersten fünf $^2A'$ Zustände von NO_2 in Abhängigkeit vom Bindungswinkel α . Beide Graphen wurden aus [107] reproduziert.

einer Bindungslänge R_1 zwischen $3 a_0$ und $3.5 a_0$, siehe Abb. 7.5 (a). Mit zunehmenden R_2 nimmt ΔE_x ab. Schinke et al. konnten durch klassische Trajektorienrechnungen auf der \tilde{D} Potentialfläche zeigen, dass beim Zerfall ein Großteil des Ensembles den Win-

kelbereich um 110° erreicht und damit, bei entsprechend kleinem ΔE_x , die Bildung von O im $^1\text{D}_2$ -Zustand über den Produktkanal (2) bevorzugt auftreten kann. Messungen von Richter et al. [142] oder Wilkinson et al. [7] zeigen, dass der $\text{O}(^1\text{D}_2)$ -Kanal, solange er energetisch möglich ist, stark bevorzugt auftritt. Abb. 7.5 (b) zeigt die untersten fünf berechneten Potentialkurven in Abhängigkeit vom Bindungswinkel α für $R_1 = R_2 = 2.5 a_0$, d.h. C_{2v} -Symmetrie [107]. R_1 und R_2 bezeichnet hierbei die Längen der beiden NO-Bindungen. Für den $\tilde{\text{D}}$ -Zustand sind drei Wechselwirkungsbereiche zu erkennen. Um 160° erfolgt der adiabatische Zerfall mit O in den $^3\text{P}_j$ Grundzuständen als Gegenfragment und um 110° der diabatische Zerfall mit O im ersten angeregten Zustand als Gegenfragment. Um 80° wird eine weitere Möglichkeit zur Bildung von O in den Grundzuständen ersichtlich. Hier koppelt der $\tilde{\text{D}}$ Zustand diabatisch mit dem $\tilde{\text{A}}$ Zustand, was zu einem Zerfallsprozess aus dem $\tilde{\text{X}}$ Grundzustand führen kann (über die CI zwischen $\tilde{\text{A}}$ und $\tilde{\text{X}}$).

Um aus der Verteilung der Exzessenergie bezüglich der einzelnen energetischen Freiheitsgrade der Photolysefragmente auf die Dynamik des Photolyseprozesses zu schließen, wurden Experimente bei unterschiedlichen Photolyseenergien durchgeführt. Die $\text{O}(^1\text{D}_2)$ Quantenausbeute wurde, unabhängig von der Photolyseenergie, als relativ konstant zwischen 40 % und 50 % bestimmt [136, 143–146]. Das Verhältnis der Quantenausbeuten der O-Fragmente in den drei elektronischen Spin-Bahn-Grundzuständen $^3\text{P}_2$, $^3\text{P}_1$ und $^3\text{P}_0$ wurde zuerst von Rubahn et al. mit Hilfe der LIF-Technik ermittelt [147]. Gemessen wurde mit einer Photolysewellenlänge nahe 226 nm an einem thermischen Ensemble, einem unverdünnten und einem verdünnten Überschall-Düsenstrahl (seeded-beam Technik). Das Verhältnis $^3\text{P}_2:^3\text{P}_1:^3\text{P}_0$ wurde zu 1.00:0.71:0.25, 1.00:0.68:0.27 und 1.00:0.50:0.17 bestimmt. Ähnliche Messungen wurden von Miyawaki et al. an einem Molekularstrahl bei einer Photolysewellenlänge von 212.9 nm durchgeführt [148]. Das ermittelte Verhältnis betrug 1.00:0.35:0.08. Verglichen mit den Messungen in [147] kann man auf eine geringe Abhängigkeit der Verhältnisse von der Photolysewellenlänge schließen. Neueste Messungen von Wilkinson und Whitaker [6] mit Hilfe der Slice Velocity-Map Ion-Imaging Technik zeigen eine zusätzliche Abhängigkeit der Besetzung der Spin-Bahn-Grundzustände der O-Fragmente von ihrer kinetischen Energie. Bei einer Pho-

tolysewellenlänge um 226 nm konnten sie für langsame O-Fragmente ($E_{kin} < 4000 \text{ cm}^{-1}$) ein Verhältnis von 1.00:0.71:0.15 messen. Für schnellere O-Fragmente ($4000 \text{ cm}^{-1} < E_{kin} < 12500 \text{ cm}^{-1}$) wurde das Verhältnis zu 1.00:0.47:0.11 bestimmt.

Die Besetzung der inneren Freiheitsgrade der NO-Fragmente (Schwingung und Rotation) spiegelt den Photolysemechanismus wider, der sich demgemäß für beide möglichen Zerfallsprozesse unterscheidet [6, 7, 149]. Für den adiabatischen Zerfallsprozess (1) mit Sauerstoff im Grundzustand als Gegenfragment wurden einige Messungen mit unterschiedlicher Photolyseenergie durchgeführt. Bei 248 nm wurde aus der Verteilung der kinetischen Energie der $\text{O}(^3\text{P}_j)$ -Fragmente auf eine bimodale Besetzung des NO-Schwingungsfreiheitsgrades mit Maxima in $v''=0$ und $v''=5-7$ geschlossen [150–153]. Ähnliche Experimente bei 226 nm zeigten ebenfalls eine bimodale Verteilung der Vibration. Jedoch konnte eines der Maxima eindeutig den Fragmenten aus der Photolyse von N_2O_4 zugeordnet werden. Die Verteilung der NO-Fragmente zeigt nur ein Maximum zwischen $v''=4$ und $v''=6$ [133, 149]. Bei 213 nm wurden wieder zwei Maxima gemessen, bei $v''=4$ und $v''=10-11$ [154]. Nahe 200 nm liegen die Maxima bei $v''=7$ und $v''=13-14$ [144, 155]. Nur für 226 nm wurde die bimodale Verteilung auf die Photolyse von N_2O_4 zurückgeführt [6, 133]. Da alle anderen Experimente ebenfalls unter Messbedingungen ausgeführt wurden, unter denen NO_2 auch als N_2O_4 vorliegt, wird auch dort die Bimodalität der Verteilung sehr wahrscheinlich durch das Dimer verursacht. In den Arbeiten wurde angenommen, dass die Besetzung der Rotationszustände nur ein Maximum aufweist. Dass dem nicht so ist, konnten Wilkinson und Whitaker mit Hilfe der REMPI-Spektroskopie, dem DC Slice-Imaging und dem Velocity-Map Ion-Imaging zeigen [6]. Aufgrund zusätzlicher Messungen an ausgewählten NO-Fragment-Zuständen ergibt sich für die Struktur im Energiespektrum der $\text{O}(^3\text{P}_j)$ -Fragmente eine andere Interpretation. Die NO-Fragmente entstehen überwiegend in hoch angeregten Rotationszuständen ($j'' \approx 60$), hauptsächlich in $v''=0$ und $v''=1$. Zusätzlich existiert ein zweites, weniger intensives Maximum bei $j'' \approx 20$. Abb. 7.6 (a) zeigt das von ihnen aufgezeichnete DC Slice-Image von Sauerstoff im $^3\text{P}_2$ -Grundzustand. Dieses wurde unter Bedingungen aufgezeichnet bei denen kein N_2O_4 vorhanden ist. Rechts abgebildet ist die daraus abgeleitete Verteilung der kinetischen Energie. Die strukturierte Verteilung zeigt meh-

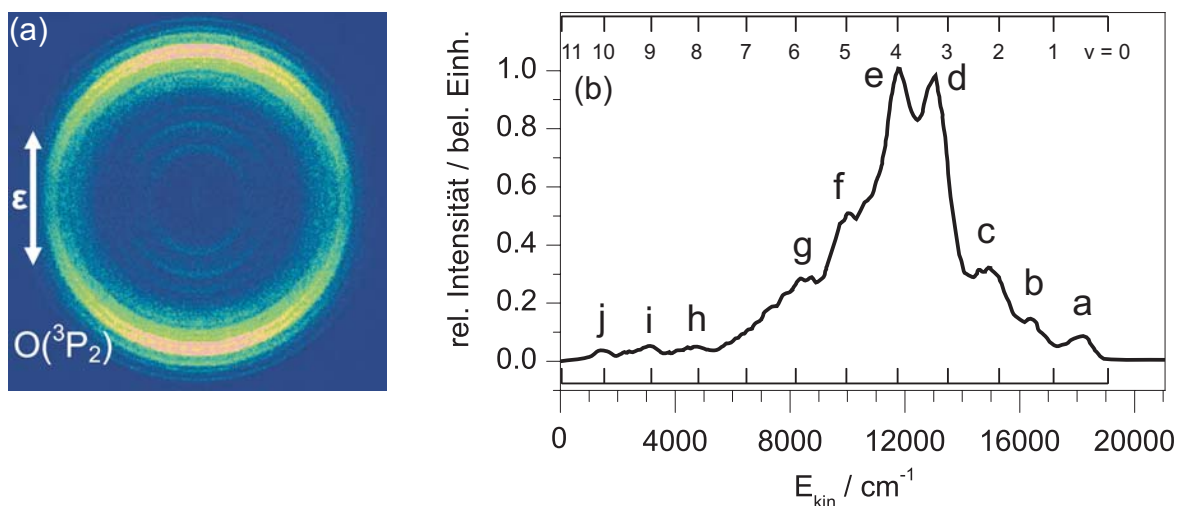


Abb. 7.6: (a) DC Slice Image von $O(^3P_2)$ aus der Photolyse von NO_2 bei 226 nm. (b) Aus (a) errechnete Verteilung der kinetischen Energie. Beide Graphen wurden aus [6] reproduziert.

rere Maxima welche von a bis j durchnummeriert sind. Das Maximum der Verteilung liegt bei einer kinetischen Energie von etwa 12000 cm^{-1} . Dies entspricht einer inneren Energie der NO-Fragmente von 7200 cm^{-1} . Eingezeichnet sind weiterhin die energetischen Ursprünge der Schwingungsniveaus der NO-Fragmente, die verblüffend mit der Folge der Maxima im Spektrum korrelieren. Entgegen der naheliegenden Zuordnung einer Schwingungsprogression werden die Maxima bei a und d $NO(v''=0, j''=24.5)$ - und $NO(v''=0, j''=60.5)$ -Fragmenten zugeordnet. Die Maxima bei b und e gehören dementsprechend zu $NO(v''=1, j''=24.5)$ und $NO(v''=1, j''=57.5)$ und c und f zu $NO(v''=2, j''=20.5)$ und $NO(v''=2, j''=57.5)$. Als letztes wird dem Maximum bei g $NO(v''=3, j''=54.5)$ zugewiesen. Aus den Images der anderen zwei O-Fragmente (3P_0 , 3P_1) folgen Verteilungen mit anderer Intensitätsverhältnissen, wobei die Lagen der Maxima nahezu identisch sind. Anstelle einer Schwingungsprogression folgt aus den Messdaten eine Schwingungsprogression mit bimodaler Rotationsverteilung. Die rein energetische Analyse des atomaren Fragments liefert zwar einen exakten Wert für die innere Energie des molekularen Gegenfragments, nicht aber über dessen Aufteilung auf die Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade.

Die Verteilung der inneren Energie der NO-Fragmente nach Zerfall über den diabatischen Kanal (2) mit Sauerstoff im 1D_2 -Zustand als Gegenfragment war ebenfalls

Gegenstand einiger experimenteller Arbeiten [7, 142, 144, 146, 149, 154–159]. Im und Bernstein nahmen massenselektive 1+1 REMPI-Spektren der NO-Fragmente im Wellenlängenbereich zwischen 217 nm und 237 nm auf [156]. Photolyse und Nachweis erfolgten mit einem Laser. Sie postulierten, dass zwischen 217 nm und 227 nm exklusiv NO-Fragmente mit $O(^1D_2)$ als Gegenfragment nachgewiesen werden. In diesem Wellenlängenbereich wird NO in den ersten drei Schwingungszuständen über die (0-0)-, (1-1)- und (2-2)-Schwingungsübergänge ($^2\Sigma^+ \leftarrow ^2\Pi$) zustandsselektiv ionisiert. Für hohe Laserintensitäten beschrieben sie die Verteilung der Rotationsenergie in diesen Schwingungszuständen mit einer mittleren Temperatur von etwa 200 K, was einem Maximum in der Rotationsverteilung um $j''=6.5$ entspricht. Fälschlicherweise nahmen sie jedoch an, dass die Photolyse über einen Mehrphotonen-Prozess erfolgt. In einer früheren Arbeit zeichneten Bigio et al. ähnliche massenaufgelöste Anregungsspektren zwischen 219.8 nm und 225.8 nm auf. Auch sie wiesen den NO-Fragmenten in den Spektren elektronisch angeregtes $O(^1D_2)$ als Gegenfragment zu. Sie konnten zeigen, dass die NO-Fragmente nach der Photolyse bevorzugt das höchste energetisch erreichbare Schwingungsniveau ($v''=2$) besetzen. Dies wird durch weitere TOF-Messungen mit Photolysewellenlängen von 212.8 nm ($v''=3$) [142] und 205.6 nm ($v''=4$) [157] bestätigt. In einer aktuellen Arbeit von Wilkinson et al. wird der $O(^1D)$ Kanal mit Photolysewellenlängen um 226 nm mittels DC Slice-Imaging, Velocity-Map Ion-Imaging und REMPI-Spektroskopie untersucht [7]. Sie schlossen aus ihren Messungen an beiden Photolysefragmenten, dass alle $O(^1D)$ -Fragmente diabatisch über die vermiedene Kreuzung zwischen dem \tilde{D} Zustand und dem nächst höheren $^2A'$ Zustand gebildet werden. Wie Abb. 7.7 zeigt, entstehen bei einer Photolysewellenlänge von 226.27 nm die NO-Fragmente bevorzugt im ersten angeregten Schwingungszustand, wobei die Rotationsverteilung eine bimodale Struktur mit Maxima bei $j''\approx 7.5$ und $j''\approx 23.5$ aufweist. Im Gegensatz dazu besitzt die Rotationsbesetzung im Schwingungsgrundzustand nur ein Maximum um $j''=9.5$ [7].

Wird für die Photolyse von NO_2 linear polarisiertes Licht verwendet, ist die Winkelverteilung der Fragmente durch Gleichung (2.12) beschrieben, wobei Θ den Winkel zwischen dem Polarisationsvektor des Photolyselasers und dem Geschwindigkeitsvek-

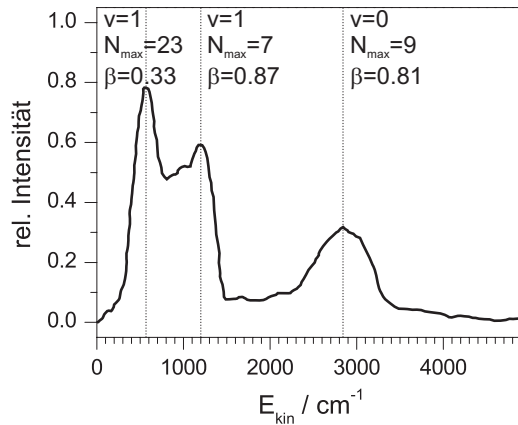


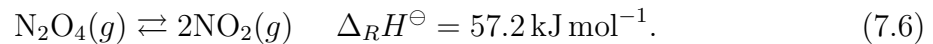
Abb. 7.7: Aus dem DC Slice-Image von $O(^1D_2)$ errechnete Verteilung der kinetischen Energie für eine Photolysewellenlänge von 226.27 nm. Der Graph wurde aus [7] reproduziert.

tor der Fragmente darstellt. Erfolgt die Dissoziation schnell bezüglich einer Rotationsperiode des Moleküls, kann der Anisotropieparameter β durch die einfache Gleichung (2.14) beschrieben werden. Der Winkel χ bezeichnet hierbei den Winkel zwischen Übergangsdipolmoment und Geschwindigkeitsvektor der Fragmente im Molekülkoordinatensystem. Für schnelle Photolyseprozesse kann aus der Anisotropie daher auf die Geometrie der Moleküle zum Zeitpunkt der Photolyse geschlossen werden. Hierzu muss jedoch die Lage des Übergangsdipolmoments bekannt sein. Der Grundzustand von NO_2 besitzt C_{2v} -Symmetrie und ist totalsymmetrisch (2A_1). Daher hat das Übergangsdipolmoment die gleiche Symmetrie wie der angeregte Zustand. Für die Anregung in den 2^2B_2 -Zustand bedeutet dies, dass das Übergangsdipolmoment senkrecht auf der C_{2v} -Achse steht und in der Ebene des Moleküls liegt. Anders ausgedrückt, das Übergangsdipolmoment liegt parallel zu einer Geraden, welche die beiden Sauerstoffatome miteinander verbindet. Erfolgt die Photolyse von NO_2 schnell bezüglich einer Rotationsperiode und aus einer dem Grundzustand ähnlichen Geometrie ($\alpha = 134^\circ; \chi = 23^\circ$), dann folgt mit Gleichung (2.14) eine Anisotropie β von 1.4. Ion-Imaging Messungen von Ahmed et al. um 226 nm ergaben für die $O(^3P_0)$ -Fragmente eine mittlere Anisotropie von $\beta = 1.3$ [149]. Neben dem $O(^3P_0)$ -Fragment untersuchten sie ebenfalls die Geschwindigkeitsverteilung der NO -Fragmente. Der Anisotropieparameter für $NO(v''=0, j''=16.5)$ und $O(^1D)$ als Gegenfragment wird mit $\beta=0.6$ angegeben. Diese Werte wurden in einer späteren Messung von Brouard et al. bestätigt [133]. Wilkinson et al.

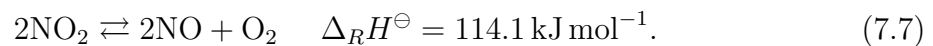
konnten durch Aufnahme von Slice-Images der $O(^3P_{2,0})$ -Fragmente um 226 nm zeigen, dass diejenigen O-Fragmente mit hoher Energie ($\approx 12000 \text{ cm}^{-1}$) eine höhere Anisotropie aufweisen ($\beta(^3P_2) \approx 1.5$, $\beta(^3P_0) \approx 1.2$), als diejenigen mit kleiner Energie ($\approx 4000 \text{ cm}^{-1}$, $\beta(^3P_2) \approx 0.5$, $\beta(^3P_0) \approx 0.6$). Für Fragmente mit noch kleinerer kinetischer Energie nimmt die Anisotropie wieder etwas zu ($\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$, $\beta \approx 0.8$) [6]. Coroiu et al. bestimmten die Anisotropie beider energetisch möglichen O-Fragmente um 200 nm [155]. Für $O(^3P_0)$ beträgt β demnach 1.0. Für $O(^1D)$ ist der Wert der Anisotropie vom Schwingungszustand der NO-Gegenfragmente abhängig. Die Werte liegen zwischen 0.3 und 1.1. In einer früheren Arbeit von Shafer et al. wurden die Dopplerprofile der $O(^1D)$ -Fragmente mittels 2+1 REMPI nach Anregung mit 205.5 nm ermittelt [157]. Hieraus ergibt sich die mittlere Anisotropie zu $\beta=1.3$. Wilkinson et al. bestimmten die Anisotropie der $O(^1D)$ -Fragmente mittels DC Slice-Imaging [6]. Für NO-Gegenfragmente im Schwingungsgrundzustand ermittelten sie einen mittleren Wert von $\beta=0.81$. Für den ersten schwingungsangeregten Zustand wurden zwei Maxima in der Geschwindigkeitsverteilung gefunden, das erste mit einer Anisotropie von 0.87 und das zweite mit einer von 0.33, siehe Abb. 7.7.

7.2 $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ Gleichgewicht

NO_2 existiert unter Normalbedingungen als Monomer und als Dimer

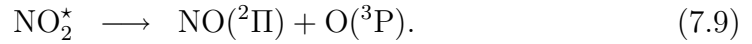
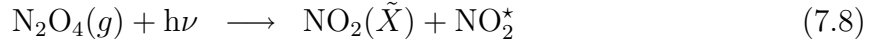


Entsprechend der positiven Reaktionsenthalpie verschiebt sich das Gleichgewicht mit steigender Temperatur nach rechts. Bei 20 °C liegen 20 %, bei 50 °C 40 %, bei 100 °C 90 % und ab 140 °C nahezu 100 % des gasförmigen N_2O_4 in NO_2 gespalten vor. Ab 150 °C beginnt NO_2 thermisch zu zerfallen



Der Zerfall ist ab 650 °C nahezu vollständig. Bei der Photolyse von N_2O_4 wird, ebenso wie bei der Photolyse des Monomers, $\text{NO}(^2\Pi_\Omega)$ gebildet [133, 135, 153, 160–163]. Im

ersten Reaktionsschritt erfolgt die Spaltung in zwei NO_2 Fragmente. Die Dissoziationsenergie hierfür beträgt etwa 4440 cm^{-1} [164]. Eines der Fragmente entsteht im elektronischen Grundzustand (\tilde{X}), das andere in einem angeregten, dissoziativen Zustand (1^2B_2 , 1^2B_1 oder $1^4\text{B}_2/1^4\text{A}_2$). Aus diesem erfolgt der Zerfall in $\text{NO}(^2\Pi_\Omega)$ und $\text{O}(^3\text{P}_j)$



Neben diesem Ein-Photonen-Prozess kann das entstandene NO_2 ein weiteres Photon absorbieren und im Anschluss zu $\text{NO}(^2\Pi_\Omega)$ und $\text{O}(^3\text{P}_j, ^1\text{D}_2)$ zerfallen. Wie in Abb. 7.3 gezeigt, ist der Absorptionsquerschnitt von N_2O_4 für den in dieser Arbeit betrachteten Wellenlängenbereich (222 nm - 227 nm) um etwa das zehnfache größer als der von NO_2 . Geht man für die selektiv nachgewiesenen NO-Fragmente von einem ähnlichen Verhältnis der partiellen Absorptionsquerschnitte aus, müssen die Messbedingungen so gewählt werden, dass das Gleichgewicht vor der Düsenstrahlexpansion möglichst vollständig auf der Seite des Monomers liegt. Nur so ist gewährleistet, dass vernachlässigbar wenig NO-Fragmente aus der Photolyse von N_2O_4 nachgewiesen werden. Soll das Dimerensignal weniger als 1 % des Messsignals betragen, muss die Probe zu mindestens 99.9 % als Monomer vorliegen.

Um das Gleichgewicht auf die Seite des Monomers zu verschieben, stehen prinzipiell drei Möglichkeiten zur Verfügung. Erhöhung der Düsentemperatur T_d , Erniedrigung des Expansionsdrucks p_e und Erniedrigung des Anteils κ der Probe ($\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ -Gemisch) in der Gasmischung. Jede der drei Möglichkeiten hat Vor- und Nachteile, sie führen nur in Kombination zum gewünschten Ergebnis. Der mit dem in dieser Arbeit verwendeten Druckminderer mögliche Einstellbereich des Expansionsdrucks liegt zwischen 0.5 bar und 5 bar. Die Temperatur der Düse kann zwischen Umgebungstemperatur und etwa 200°C variiert werden. Für den Anteil $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ in der Gasmischung liegen keine apparativen Beschränkungen vor. Die Abb.en 7.8 und 7.9 zeigen berechnete Isobaren in Abhängigkeit von κ und T_d . Die Berechnung der Kurven erfolgte unter folgenden Annahmen. Alle Spezies liegen gasförmig vor, die Gase verhalten sich ideal und es erfolgt kein thermischer Zerfall nach Gleichung 7.7. Die temperaturabhängige Gleichgewichts-

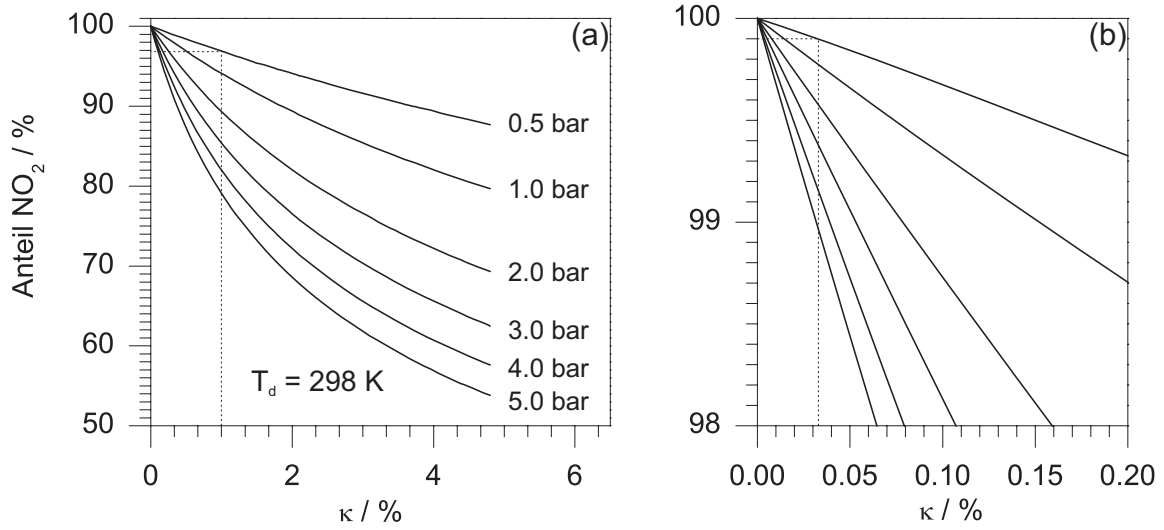


Abb. 7.8: (a) Anteil von NO₂ am (NO₂/N₂O₄)-Gemisch in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis κ für verschiedene Expansionsdrücke p_e bei Raumtemperatur. (b) Vergrößerter Ausschnitt der linken Auftragung.

konstante $k(T)$ wurde mit Hilfe der van't Hoffschen Gleichung

$$\ln k(T) = \ln k^\ominus - \frac{\Delta_R H^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right) \quad (7.10)$$

berechnet, mit $k^\ominus = 0.15$ und $\Delta_R H^\ominus = 57.2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Anhand der Kurven in Abb. 7.8 kann folgendes festgestellt werden. Selbst beim minimal möglichen Expansionsdruck $p_e = 0.5$ bar liegt das Monomer bei Raumtemperatur erst bei einem Mischungsverhältnis $\kappa \lesssim 0.04$ % zu etwa 99.9 % vor. Mit diesem kleinen Mischungsverhältnis gestaltet sich eine Messung jedoch sehr schwierig. Die niedrige Probenkonzentration führt zu einem sehr kleinen Signal am Detektor. Um dieses zu erhöhen kann die Intensität des PhotolyseLasers erhöht werden, wodurch jedoch die Gefahr der Teilsättigung des Photolyseprozesses steigt. Die besten Ergebnisse werden mit einem Anteil größer 1 % erreicht. Selbst mit $p_e = 0.5$ bar liegen so noch mindestens 3 % der Probe als Dimer vor. Erst durch Erhöhen der Düsentemperatur kann der Anteil unter 0.1 % gesenkt werden, vgl. Abb. 7.9. Hierbei nimmt auch der thermische Zerfall von NO₂ nach Gl. (7.7) zu. Das so entstandene NO wird bei der Düsenstrahlexpansion stark abgekühlt und liegt ausschließlich in den untersten Rotationsniveaus des Schwingungsgrundzustandes vor. Da es keine Geschwindigkeitskomponente parallel zur Detektoroberfläche aufweist, kann es

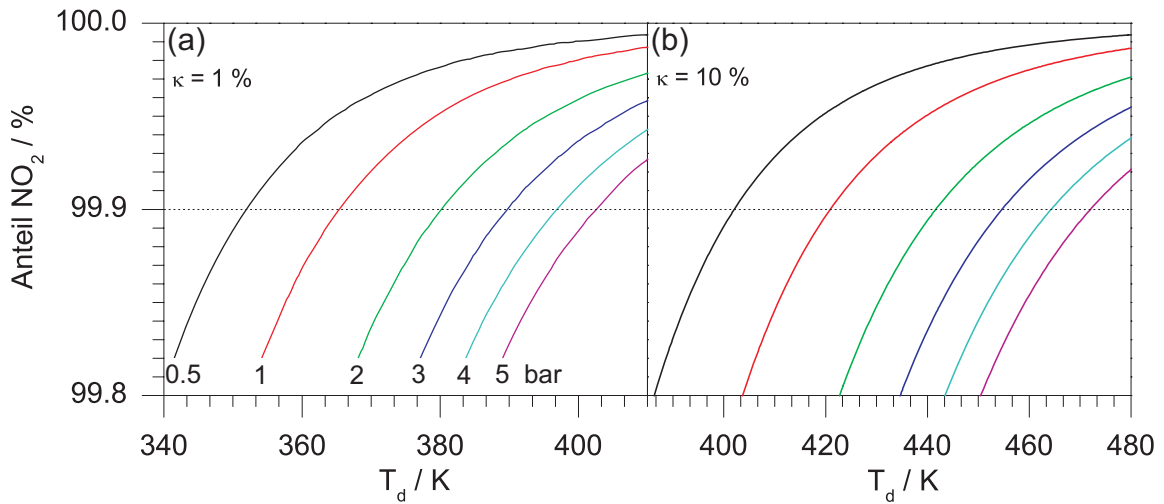


Abb. 7.9: Anteil von NO_2 am $(\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4)$ -Gemisch in Abhängigkeit von der Düsentemperatur T_d für verschiedene Expansionsdrücke p_e . (a) $\kappa=1\%$. (b) $\kappa=10\%$.

sehr gut vom restlichen Signal abgetrennt werden und stört bei den Messungen nicht.

Abbildung 7.10 (b) zeigt ein Ion-Image von NO-Fragmenten aus der Photolyse von $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ bei 226.35 nm. Der bei der Messung eingestellte Expansionsdruck betrug 3 bar, die Düsentemperatur 303.15 K und der Anteil der Probe am Expansionsgas 10 %. Unter diesen Expansionsbedingungen enthält die Probe etwa zu gleichen Teilen Mono-

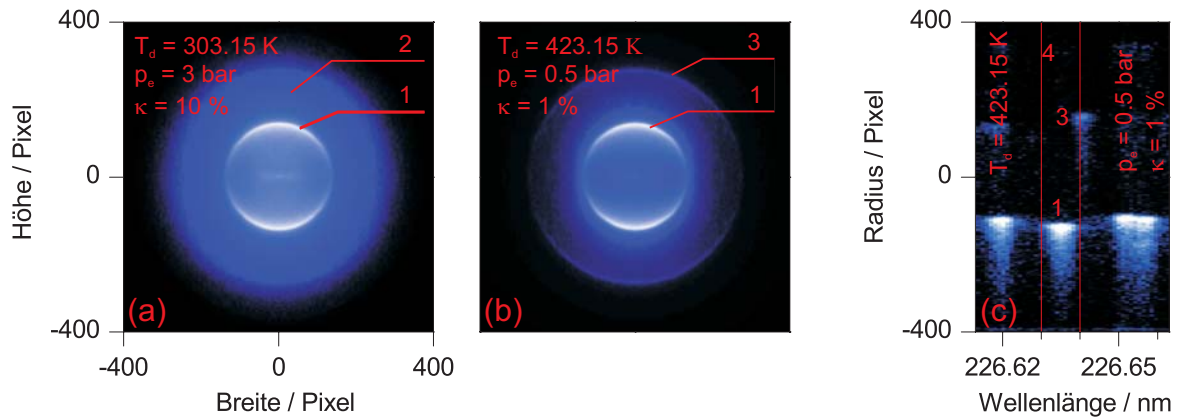


Abb. 7.10: (a) Ion-Image von NO-Fragmenten aus der Photolyse eines Probengemischs, zu gleichen Teilen aus NO_2 und N_2O_4 bestehend. (b) Ion-Image von NO-Fragmenten aus der Photolyse von reinem NO_2 . (c) 3d-REMPI-Spektrum (R- λ -Map) von NO-Fragmenten aus der Photolyse von reinem NO_2 . Die zwei roten Striche markieren den Scan-Bereich des Lasers bei der Aufnahme der Ion-Images.

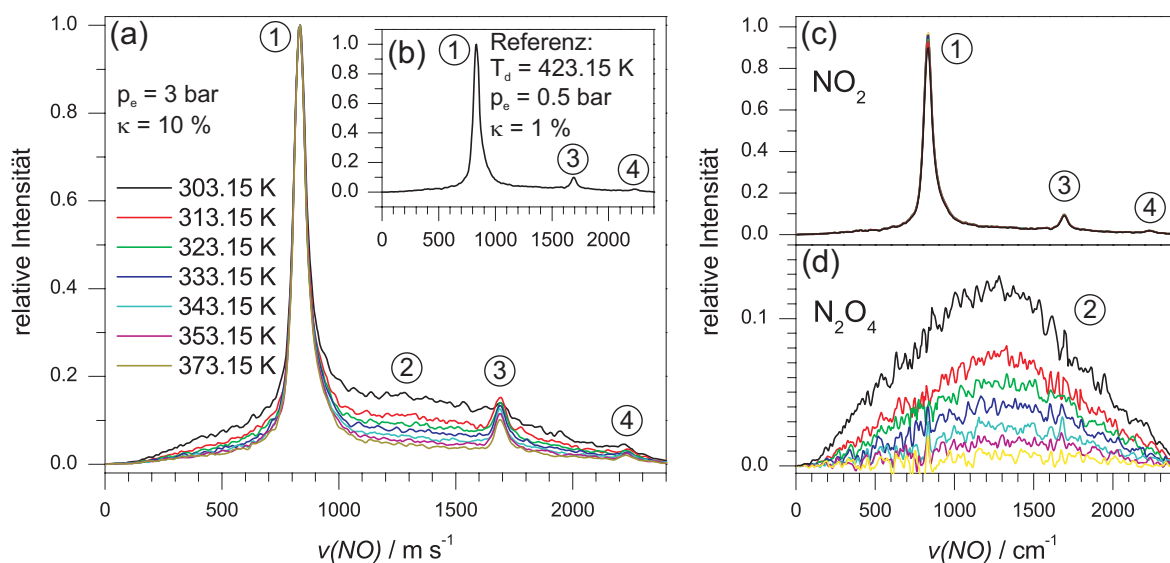


Abb. 7.11: (a) Temperaturabhängige Geschwindigkeitsverteilung eines NO₂/N₂O₄-Gemischs mit $p_e=3$ bar und $\kappa=10$ %. Rechts: Aus den Geschwindigkeitsverteilungen extrahiertes NO₂-Signal (c) und N₂O₄-Signal (d). Weiteres siehe Text.

mer und Dimer. In Abb. 7.11 (a) ist die aus dem Velocity-Map Ion-Image errechnete Geschwindigkeitsverteilung aufgetragen (schwarze Kurve). Die schmale, anisotrope Verteilung 1 ist auf die Photolyse des Monomers zurückzuführen, die breite, isotrope Verteilung 2 auf die Photolyse des Dimers. Wird das Gleichgewicht durch Temperaturerhöhung auf die Seite des Monomers verschoben, nimmt die Intensität der Verteilung 2 verglichen mit der von Verteilung 1 kontinuierlich ab, vgl. Abb. 7.11 (a). Unter dem breiten Dimerensignal werden nun zwei weitere, schwache Monomerensignale (mit 3 und 4 bezeichnet) sichtbar. Anhand des in Abb. 7.10 (c) abgebildeten Ausschnitts aus dem 3d-REMPI-Spektrum (R - λ -Map) können die Monomerensignale anhand ihrer spektralen Lage und Geschwindigkeit eindeutig zugeordnet werden. Die roten Striche markieren den Wellenlängenbereich des Lasers bei der Aufnahme der Ion-Images. Das intensive Signal 1 und das sehr schwache Signal 4 gehören zu NO(²Π_{3/2}, v''=0, j''=16.5) mit Sauerstoff im ¹D- bzw. ³P-Zustand als Gegenfragment. Das schwache Signal 3 zeigt NO(²Π_{1/2}, v''=3, j''=41.5) mit O(³P) als Gegenfragment. Es ist ersichtlich, dass der Wellenlängenbereich des Lasers nicht die gesamte Dopplerbreite dieser NO-Fragmente abdeckt, d.h. die Geschwindigkeitsverteilung 3 wurde nicht vollständig aufgezeichnet. Das

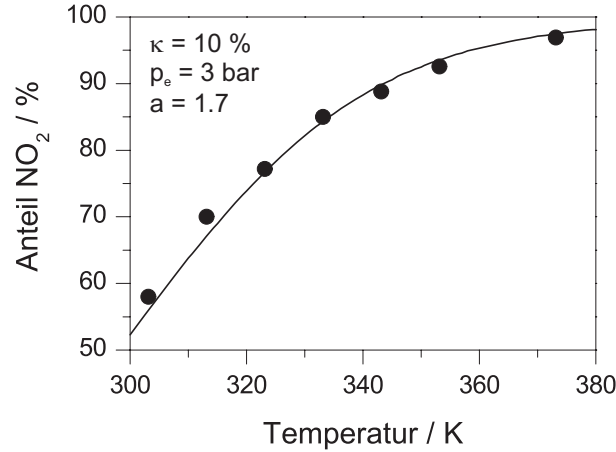


Abb. 7.12: Schwarze Kurve: Theoretischer temperaturabhängiger Anteil von NO₂ am Probengemisch für $p_e=3$ bar und $\kappa=10$ %. Schwarze Punkte: Gemessener Flächenanteil des NO₂-Signals unter Berücksichtigung der unterschiedlichen partiellen Absorptionsquerschnitte von Monomer und Dimer.

in Abb. 7.10 (b) abgebildete Ion-Image wurde mit $p_e=0.5$ bar, $\kappa=1$ % und $T_e=423.15$ K aufgezeichnet. Die zugehörige Geschwindigkeitsverteilung zeigt Abb. 7.11 (b). Unter diesen Bedingungen befinden sich in der Probe weniger als 0.01 % Dimer, vgl. Abb. 7.9 (a). Dieses Image wird als Referenz herangezogen und von den übrigen Bildern subtrahiert. Die dadurch erhaltene Aufspaltung der temperaturabhängigen Signale in Monomer und Dimer ist in den Abbildungen 7.11 (c) und (d) aufgetragen. Abb. 7.12 zeigt den theoretischen temperaturabhängigen Anteil von NO₂ am Probengemisch (schwarze Kurve). Dieser Kurvenverlauf findet sich auch im Flächenanteil des gemessenen NO₂-Signals wieder. Es müssen jedoch die unterschiedlichen partiellen Absorptionsquerschnitte von Monomer und Dimer berücksichtigt werden. Die beste Übereinstimmung wird mit einem Verhältnis der Querschnitte Dimer/Monomer von $a=1.7$ erhalten, siehe schwarze Punkte in Abb. 7.12.

7.3 Durchführung der Experimente

Die Photodissoziation und Ionisation wurde mit einem linear polarisierten Laser im Wellenlängenbereich zwischen 222.5 nm und 227 nm gemessen. In diesem werden die NO-Fragmente mittels 1+1 REMPI hauptsächlich über den $A^2\Sigma^+$ -Zwischenzustand zu-

standsselektiv nachgewiesen, siehe Abschnitt 5.2. Erzeugung, Polarisation und Strahlengang des Lasers sind in Abschnitt 4.5 beschrieben. Die Laserintensität wurde so eingestellt, dass am Maximum eines REMPI-Übergangs im Mittel 10 Ionen pro Laserschuss am Detektor nachgewiesen wurden. Die hierzu erforderliche Energie lag in der Größenordnung von $100\text{ }\mu\text{J/Puls}$. Die spektrale Bandbreite des Lasers betrug etwa 0.2 cm^{-1} . Als Pulsfrequenz wurden 10 Hz gewählt. Für jede Wellenlänge des Lasers wurde das Signal von 10 Laserpulsen akkumuliert. Somit wurde die CCD-Kamera einmal pro Sekunde ausgelesen. Die Aufnahme der 3d-REMPI-Spektren erfolgte mit einer spektralen Schrittweite von 0.001051 nm . Der gesamte spektrale Bereich (222.563 nm bis 227.071 nm) wurde vier mal gemessen, d.h. pro Wellenlänge wurde das Signal von 40 Laserpulsen registriert. Zur Aufnahme der konventionellen Ion-Images wurden im Mittel 2000 Einzelbilder ausgelesen (20000 Laserschüsse).

Mit der zur Photolyse benötigten Laserintensität ist der erste Schritt des 1+1 REMPI-Prozesses gesättigt, d.h. die Ionisationswahrscheinlichkeit hängt linear von der Intensität des Lasers ab. Die Photolysewahrscheinlichkeit des NO_2 skaliert ebenfalls linear mit der Intensität des Lasers. Daraus folgt eine quadratische Abhängigkeit der Signalintensität von der Laserintensität. Um bei den Messungen eine Sättigung des Photolyseprozesses auszuschließen, wurde in regelmäßigen Abständen bei verschiedenen Übergängen die Signalintensität in Abhängigkeit von der Laserintensität aufgezeichnet. Es wurde stets eine quadratische Abhängigkeit gemessen. Die Sättigung der Ionisation bedingt, dass der Nachweis der NO-Fragmente unselektiv für ein mögliches Alignment der Moleküle ist. Somit ist die gemessene Winkelverteilung der Fragmente alleine durch die Anisotropie der Photolyse bestimmt. Da sich während der Messung die Photolysewellenlänge kontinuierlich ändert, ist der wellenlängenabhängige Absorptionsquerschnitt von NO_2 bei der Auswertung der Signalintensität zu berücksichtigen. Hierzu wurden die Absorptionsquerschnitte aus [113] verwendet, s. Abb. 7.3 (a).

NO_2 (99.5 %, Aldrich) wurde in einer Edelstahl-Gasflasche mit dem Expansionsgas im Verhältnis 1:100 verdünnt ($\kappa=1\%$) und mit einem Druck von 0.5 bar ins Vakuum expandiert. Als Expansionsgas kam eine Mischung aus 30 % Helium und 70 % Neon zum Einsatz. Diese kühlt effektiv und neigt nicht zur Bildung von Clustern mit

der Probe. Um keine Fragmente aus der Photolyse von N_2O_4 nachzuweisen, wurde die Düse für die Messungen auf 100°C erhitzt. Die Photolyse der Probenmoleküle erfolgte, wie in Abschnitt 6.1 beschrieben, innerhalb der steigenden Flanke des Molekularstrahls. Dies wurde mit Hilfe von 3d-Molekularstrahlprofilen regelmäßig überprüft. Zusätzlich wurde die Temperatur der Probe im Molekularstrahl mit Hilfe der in der Mischung ebenfalls vorhandenen, aus der thermischen Dissoziation von NO_2 stammenden, NO -Moleküle bestimmt bzw. kontrolliert. Hierzu wurde die Laserintensität soweit verringert, bis keine NO -Fragmente aus der Photolyse von NO_2 mehr nachgewiesen wurden. Im Anschluss wurde ein konventionelles REMPI-Spektrum am Ursprung des (0-0)-Schwingungsübergangs der $\text{NO}(^2\Pi_{1/2})$ -Moleküle aufgezeichnet. Die Temperatur wurde aus der Besetzung der Rotationszustände bestimmt. Sie lag zwischen 11 K und 18 K.

7.4 Ergebnisse

***R*- λ -Map** Abb. 7.13 zeigt das *R*- λ -Map $I(R, \lambda)$ der NO -Fragmente aus der Photolyse von NO_2 , das im Wellenlängenbereich von 222.563 nm bis 227.071 nm gemessen wurde. Darüber ist das konventionelle REMPI-Spektrum abgebildet. Dieses ergibt sich aus $I(R, \lambda)$ durch Summation über alle Spalten. Der Radius in $I(R, \lambda)$ ist auf der linken Ordinate in Pixel der CCD-Kamera angegeben, die rechte Ordinate zeigt die Umrechnung der radialen Position in eine Geschwindigkeit, die der Projektion der Fragmentgeschwindigkeit im Schwerpunktsystem auf die Detektorebene entspricht.

Abb. 7.13 (a) zeigt das konventionell aufgezeichnete 1+1 REMPI-Spektrum $I(\lambda)$. In diesem ist ein kleiner Teilbereich zwischen 225.6 nm und 225.78 nm vergrößert dargestellt. Die senkrechten Linien darin zeigen die spektralen Positionen aller rovibronischer Übergänge ($^2\Sigma^+ \leftarrow ^2\Pi$) bis $v''=5$ und $j''=79.5$, welche in dieses kleine Intervall fallen [101]. Jede Resonanz im REMPI-Spektrum kann mindestens zwei rovibronischen Übergängen zugeordnet werden. Eine Information bezüglich der inneren Energie des Gegenfragments ist nicht enthalten. Bislang bestand die einzige Möglichkeit, die Übergänge in den REMPI-Spektren eindeutig zuzuordnen und die Produktkanäle mit Sauerstoff im

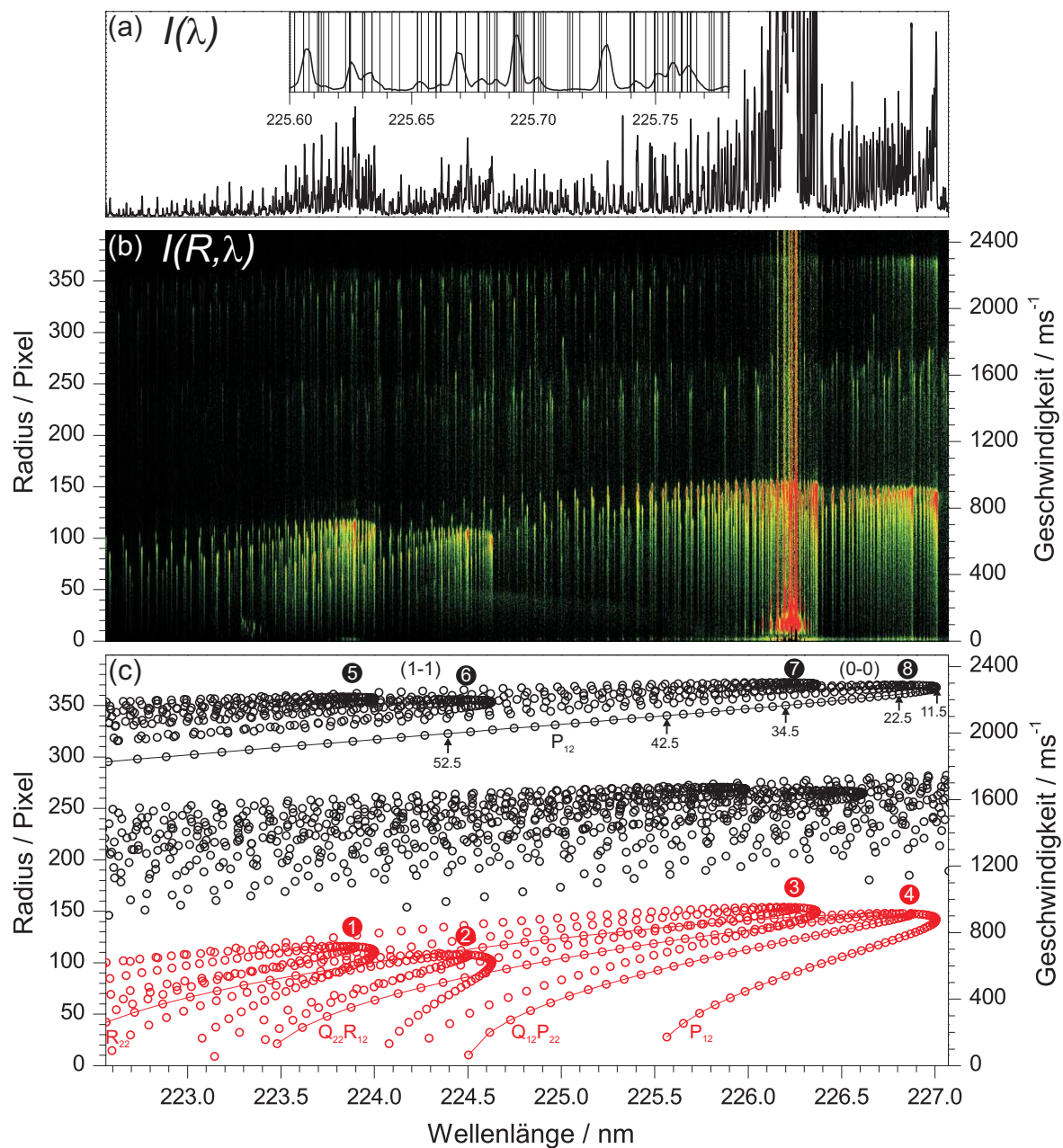


Abb. 7.13: Spektren der NO-Fragmente aus der Photolyse von NO_2 : (a) konventionelles REMPI-Spektrum $I(\lambda)$. (b) Geschwindigkeitsaufgelöstes 3d-REMPI-Spektrum $I(R, \lambda)$. Die Signalintensität ist bezüglich der Laserintensität und dem sich ändernden Absorptionsquerschnitt der NO_2 -Moleküle korrigiert. Die Intensitätsfarbskala geht von Schwarz (niedrig) über Grün und Gelb nach Rot (hoch). (c) Berechnete Positionen der NO-Fragmente für $0 \leq v'' \leq 5$ und $0.5 \leq j'' \leq 79.5$. Weiteres siehe Text.

^1D - oder ^3P -Zustand als Gegenfragment zu trennen darin, Velocity-Map Ion-Images aufzuzeichnen. Aufgrund der Vielzahl an Übergängen und der zur Aufnahme eines Images benötigten Zeit konnte damit aber nur ein sehr grober Überblick gewonnen werden [6].

Im R - λ -Map $I(R, \lambda)$ in Abb. 7.13 (b) wird zusätzlich zu den spektralen Positionen der Übergänge der radiale Abstand R der am Detektor auftreffenden Ionen bezüglich des Zentrums der Fragmentverteilungen registriert. Jede der vertikalen Linien darin entspricht der Fragmentverteilung eines einzelnen Reaktionskanals wie er in Bild 3.7 dargestellt ist. Aufgrund von Energie- und Impulserhaltung korrelieren die Radien (Geschwindigkeiten) direkt mit den Quantenzuständen der Photolysefragmente und jeder Fleck im R - λ -Map kann eindeutig einem bestimmten rovibronischen Dissoziationskanal zugeordnet werden. Je größer die innere Energie der Photolysefragmente, desto weniger kinetische Energie besitzen sie und werden dementsprechend bei kleineren Radien (Geschwindigkeiten) detektiert. Abb. 7.13 (c) zeigt hierzu die berechneten Positionen aller $\text{NO}(^2\Pi_\Omega)$ -Fragmente bis $v''=5$ und $j''=79.5$ ($^2\Sigma^+ \leftarrow ^2\Pi$) im R - λ -Map mit $\text{O}(^3\text{P})$ (schwarz) und $\text{O}(^1\text{D})$ (rot) als Gegenfragment. Das intensive Signal um 226.22 nm zeigt das schon in der Düsenexpansion vorliegende kalte $\text{NO}(^2\Pi_{1/2})$. Dieses sollte nur im Zentrum der Fragmentverteilung ($R = 0$ Pixel) nachgewiesen werden. Aufgrund der hohen Laserintensität und der damit einhergehenden hohen Ionendichte kommt es jedoch zu starker Coulombabstoßung und zur Sättigung des Detektors, wodurch das Signal über den gesamten Radialbereich gemessen wird.

Augenscheinlich kann das R - λ -Map in Abb. 7.13 (b) in drei horizontale Bereiche unterteilt werden. Der erste Bereich erstreckt sich von 0 Pixel bis etwa 160 Pixel (0 ms^{-1} bis 990 ms^{-1}) und beinhaltet die intensivsten Signale. Der zweite Bereich reicht bis etwa 290 Pixel (990 ms^{-1} bis 1790 ms^{-1}) und der dritte Bereich bis etwa 375 Pixel (1790 ms^{-1} bis 2310 ms^{-1}). Das Muster in den Ion-Maps gibt die Rotationszweige der enthaltenen Schwingungsübergänge wieder. Besonders deutlich wird dies im unteren Bereich des R - λ -Maps. In diesem befinden sich die Rotationsübergänge des (0-0)- und (1-1)-Schwingungsübergangs mit Sauerstoff im ^1D -Zustand als Gegenfragment. Mit 1 und 2 sind die Bandenköpfe des (1-1)-Schwingungsübergangs der NO-Fragmente im $^2\Pi_{1/2}$ und $^2\Pi_{3/2}$ -Grundzustand bezeichnet. 3 und 4 bezeichnen die entsprechenden Ursprünge

des (0-0)-Schwingungsübergangs. Die korrespondierenden rovibronischen Übergänge der NO-Fragmente mit $O(^3P)$ als Gegenfragment befinden sich auf identischer spektraler Position, wegen der geringeren inneren Energie der O-Fragmente und damit größeren kinetischer Energie, im oberen der drei Bereiche des R - λ -Maps. Sie sind von 5 bis 8 durchnummeriert. Entsprechend ihrer größeren elektronischen Energie sind die Ursprünge der $NO(^2\Pi_{3/2})$ -Fragmente bezüglich der $NO(^2\Pi_{1/2})$ -Fragmente spektral rot verschoben und erscheinen mit etwas kleineren Radien. Im mittleren Bereich des R - λ -Maps befinden sich weitere rovibronische Übergänge von schwingungsangeregten NO-Fragmenten mit $O(^3P)$ als Gegenfragment. Am intensivsten erscheinen hier die Rotationsbanden der (2-3)- und (3-4)-Schwingungsübergänge, deren Bandenköpfe außerhalb des roten Endes des Spektrums liegen. Ebenfalls enthalten, aber sehr viel schwächer, sind Rotationsbanden des (0-1)-, (1-2)- und (4-5)-Schwingungsübergangs. Der Sauerstoff im 3P -Grundzustand kann in drei Spin-Bahn-Zuständen entstehen, 3P_0 , 3P_1 und 3P_2 . Diesbezüglich erlaubt die Auflösung der verwendeten Velocity-Map Ion-Imaging Apparatur jedoch keine Unterscheidung, weder im R - λ -Map noch in den Velocity-Map Ion-Images. Der Energieerhaltung entsprechend besitzt der Ursprung eines Rotationszweigs immer den größten Radius, während mit zunehmender Rotationsenergie die Radien kontinuierlich abnehmen. In Abb. 7.13 (c) sind zur besseren Visualisierung die Rotationsübergänge der sechs Rotationszweige des (0-0)-Schwingungsübergangs der $^2\Pi_{3/2}$ -Fragmente ($O(^1D)$ als Gegenfragment) miteinander verbunden. Wie anhand der Kurven ersichtlich, ist der Q_{12} - mit dem P_{22} -Zweig und der Q_{22} - mit dem R_{12} -Zweig überlagert. Diese Überlagerung von Q_1 mit P_2 und Q_2 mit R_1 findet man in allen Schwingungsübergängen der NO-Fragmente [83].

Da das R - λ -Map bezüglich der Laserintensität und dem sich spektral ändernden Absorptionsquerschnitt korrigiert ist und zudem die resonante Ionisation des NO gesättigt war, zeigt das Intensitätsmuster der Übergänge die Besetzung der rovibronischen Zustände der beiden bei der Photolyse entstehenden $^2\Pi_\Omega$ NO-Fragmente. Das R - λ -Map kann mit dem in Abschnitt 5.3 beschriebenen Verfahren simuliert und die Intensitäten der enthaltenen Übergänge mit Hilfe der globalen Fit-Routine an das gemessene R - λ -Map angepasst werden. Hierzu werden die Linienpositionen der Übergänge aus der Da-

tenbank des Programms LIFBASE [101] verwendet. Die zugehörigen Geschwindigkeiten der NO-Fragmente ergeben sich aufgrund von Impuls- und Energieerhaltung aus den Quantenzuständen der NO-Fragmente, vgl. Abb. 7.13 (c). Um die vielen rovibronischen Übergänge im Spektrum trennen zu können, wird für jeden der vier unterscheidbaren Rotationszweige eines Schwingungs- und Spin-Bahn-Zustands von NO die gleiche Rotationsverteilung angenommen. Um möglicherweise auftretende Besetzungsunterschiede der beiden Λ -Dublett-Zustände zu berücksichtigen, ist deren relative Gesamtintensität variabel. Die spektrale Linienbreite des verwendeten Lasers ($\approx 0.2 \text{ cm}^{-1}$) ist bezüglich der Dopplerbreite der Fragmente ($\approx 0.4 \text{ cm}^{-1}$) nicht vernachlässigbar. Der Fit an $I(R, \lambda)$ ist daher wenig sensitiv bezüglich der Anisotropie der enthaltenen Geschwindigkeitsverteilungen, und diese können als globaler Parameter angenommen werden. Tatsächlich ist die Anisotropie vom Rotationszustand des nachgewiesenen NO-Fragments abhängig und nimmt, wie am Ende dieses Kapitels gezeigt, mit zunehmender Rotationsenergie ab. Ebenfalls globale Parameter für den Fit sind die spektrale Breite des Lasers und die Breite der Fragmentverteilung. Aufgrund der Speicherkapazität des verwendeten Computers können maximal 500 Übergänge gleichzeitig angefitet werden. Daher wurden die drei horizontalen Bereiche des R - λ -Maps getrennt voneinander simuliert. Dies ist nur möglich, da bei der Photolyse ein atomares Gegenfragment entsteht und der Anisotropieparameter positiv ist. Im R - λ -Map verursacht dies Verteilungsfunktionen, deren Hauptintensität auf einen relativ kleinen Fleck konzentriert ist. Die Intensität in den vertikalen Ausläufern beträgt nur wenige Prozent und hat geringen Einfluss auf die Auswertung. Der spektrale Bereich zwischen 226.108 nm und 226.308 nm, in welchem die thermischen NO-Fragmente den Detektor sättigen, wurde für den Fit nicht verwendet.

Abb. 7.14 zeigt die angepassten Simulationen und die Messdaten des R - λ -Maps zwischen 0 Pixel und 160 Pixel, also den Produktkanal mit $\text{O}(^1\text{D})$ als Gegenfragment. Um Ionensignale, die nicht aus der Photolyse von NO_2 stammen, aus der Fitprozedur auszuschließen, wurden die untersten 30 Zeilen von $I(R, \lambda)$ ($v = 0 \text{ ms}^{-1}$ bis 185 ms^{-1}) für den Fit nicht verwendet. In Abb. 7.14 sind zusätzlich die 1d-Spektren $I(\lambda)$ abgebildet. Aus dem Fit folgt eine mittlere, globale Anisotropie von $\beta=0.8$. Für die Halbwertsbrei-

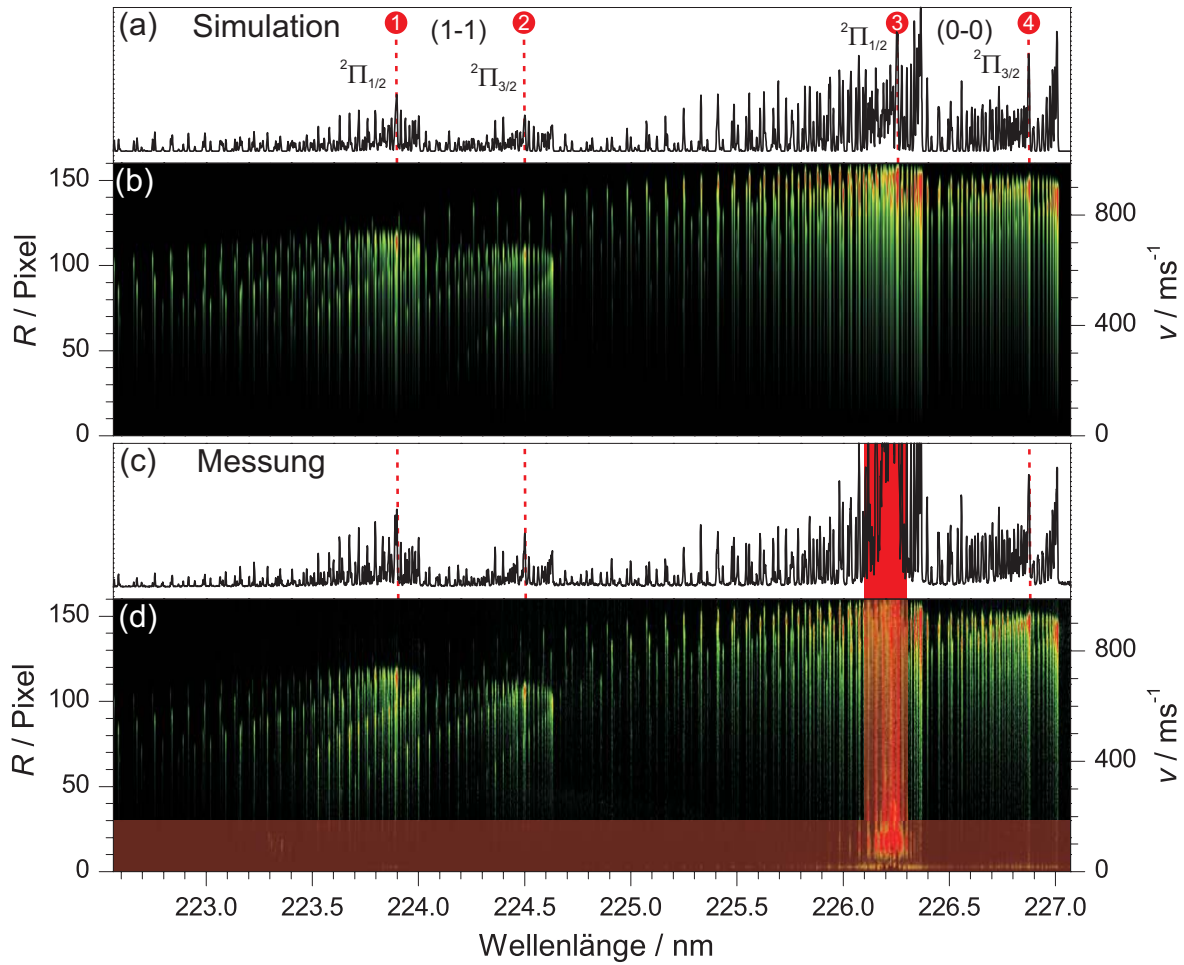


Abb. 7.14: Simuliertes (b) und gemessenes (d) R - λ -Map der $\text{NO}(^2\Pi_\Omega)$ -Fragmente mit $\text{O}(^1\text{D})$ als Gegenfragment. Im gemessenen Spektrum rot unterlegt ist der für den Ft nicht verwendete Bereich. Die Intensitätsfarbskala reicht von Schwarz (niedrig) über Grün und Gelb nach Rot (hoch) und ist für beide Spektren identisch. (a) und (c) zeigen die konventionellen REMPI-Spektren, erhalten durch Summation über alle Spalten der R - λ -Maps.

ten der gaußförmig angenommenen Geschwindigkeitsverteilungen ergibt sich ein Wert von 36.6 ms^{-1} . Dieser stimmt mit den aus den Ion-Images erhaltenen Werten sehr gut überein. Für die spektrale Halbwertsbreite des Lasers liefert der Fit einen Wert von $1.37 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$ (0.16 cm^{-1}). Im Rahmen der Messgenauigkeit zeigen alle vier Rotationszweige eines Schwingungs- und Spin-Bahn-Zustands von NO die gleiche Gesamtintensität, d.h. eine Präferenz eines Λ -Dublett-Zustands wird nicht beobachtet. Die für die Schwingungszustände $v''=0$ und $v''=1$ erhaltenen Populationsverteilung der Rotationszustände beider Spin-Bahn-Zustände sind in Abb. 7.15 zusammengefasst. Die relative

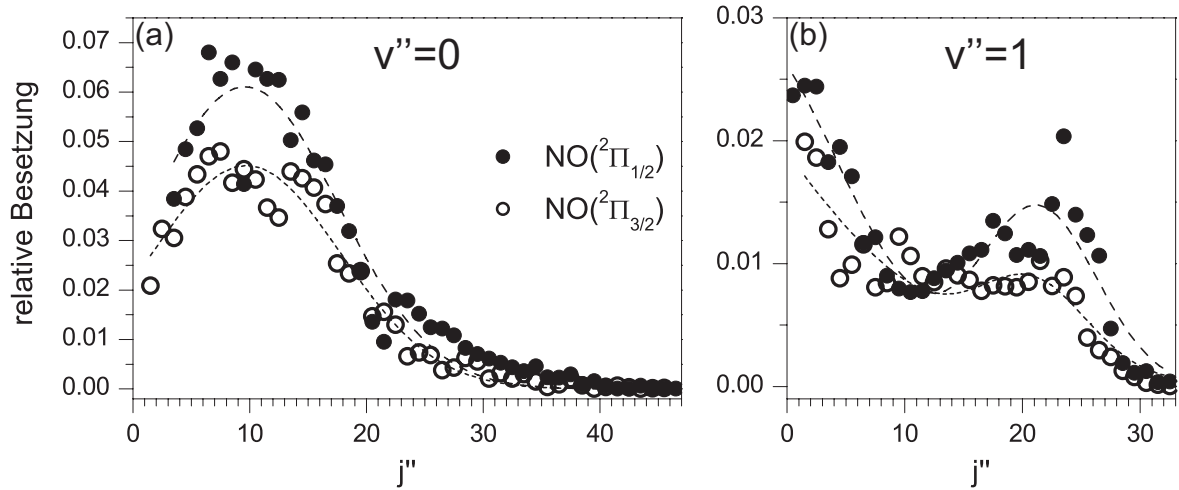


Abb. 7.15: Relative Besetzung der Rotationszustände der NO-Fragmente in den Schwingungszuständen (a) $v''=0$ und (b) $v''=1$ für den Produktkanal mit $O(^1D)$ als Gegenfragment. Volle Symbole bezeichnen den $^2\Pi_{1/2}$ -Zustand, offenen Symbole den $^2\Pi_{3/2}$ -Zustand.

Besetzung bezieht sich in beiden Diagrammen auf die auf 1 normierte integrale Besetzung im $NO(^2\Pi_{1/2}, v''=0)$ -Kanal. Die Verteilungsfunktionen unterscheiden sich für beide Schwingungszustände, ebenso wie für beide Spin-Bahn-Zustände. Für $v''=0$ findet man in beiden Spin-Bahn-Zuständen eine monomodale Verteilung mit dem Maximum bei $j'' \approx 10.5$. Im Gegensatz dazu zeigen die Rotationsverteilungen der $NO(^2\Pi_{\Omega})$ -Fragmente in $v''=1$ eine bimodale Verteilung mit Maxima bei $j'' \approx 0.5$ und $j'' \approx 21.5$. Durch Integration der Kurven ergeben sich die relativen Besetzungsverhältnisse der beiden Schwingungskanäle. Der Schwingungsgrundzustand wird ungefähr dreimal so häufig besetzt wie der erste angeregte Schwingungszustand, wobei in beiden $NO(^2\Pi_{1/2})$ bevorzugt gebildet wird. Das Verhältnis $^2\Pi_{1/2} : ^2\Pi_{3/2}$ in $v''=0$ und $v''=1$ beträgt etwa 1.4 : 1.

Die Rotationszweige der NO-Fragmente in $v''=0$ und $v''=1$ welche in Konkurrenz über den Produktkanal mit $O(^3P)$ als Gegenfragment gebildet werden befinden sich in Abb. 7.16 (b) im horizontalen Bereich zwischen 290 Pixel und 400 Pixel. Wie zu erkennen, zeigen sie ein komplexes Intensitätsmuster. Betrachtet man z.B. den P_{21} -Zweig des (0-0) Schwingungsübergangs der $^2\Pi_{3/2}$ -Fragmente, werden vier Intensitätsmaxima deutlich. Im Vergleich mit den gerechneten Signalpositionen der Zustände in Abb. 7.16 (c) sind diesen $j'' \approx 0.5, 11.5, 42.5$ und 52.5 zuzuordnen. Weniger deutlich, aber bei entsprechender Vergrößerung und Farbkodierung ebenfalls erkennbar, sind zwei wei-

tere Maxima bei $j'' \approx 22.5$ und 34.5 . Die Übergänge, welche um das Maximum bei $j'' \approx 34.5$ liegen, sind teilweise durch die thermischen NO-Fragmente verdeckt. In diesem Fall können die Daten in der Simulation durch die auf den ersten Blick weniger evidenten, aber im Simulationsverfahren eindeutig vorliegenden, Messwerte der nicht vom Störsignal überlagerten Rotationszweige ergänzt werden. Hierin erweist sich das entwickelte Messverfahren gegenüber allen anderen experimentellen Methoden als unschlagbar. Bei der Simulation dieses Photolysekanals in Abb. 7.16 (b), mit einer gegenüber dem $O(^1D)$ -Kanal deutlich reduzierten Signalintensität und damit reduziertem Signal zu Rausch-Verhältnis, konnte keine Präferenz für den Anisotropieparameter gefunden werden, der vornehmlich das laterale Intensitätsprofil der molekularen Produktkanäle bestimmt. Daher wurde, gestützt auf die im Folgenden noch zu diskutierenden α - λ -Maps und Velocity-Map Ion-Images, ein Anisotropieparameter von $\beta = 1.5$ festgehalten. Für die Halbwertsbreite der Geschwindigkeitsverteilungen und die spektrale Halbwertsbreite des Lasers ergeben sich zum vorher gezeigten Fit an den 1D -Kanal vergleichbare Werte von 38.1 ms^{-1} und 0.19 cm^{-1} . Im Rahmen der Messgenauigkeit wird kein Besetzungsunterschied der beiden Λ -Dublett-Zustände festgestellt. Abb. 7.17 zeigt die relative Besetzung der Rotationszustände des Schwingungsgrundzustandes für (a) $\text{NO}(^2\Pi_{1/2})$ und (b) $\text{NO}(^2\Pi_{3/2})$. Die relative Besetzung bezieht sich auf die auf 1 normierte integrale Besetzung der $\text{NO}(^2\Pi_{1/2}, v''=0)$ -Fragmente des $O(^1D)$ -Kanals. Beiden Verteilungsfunktionen gemeinsam sind 6 Maxima mit einer Periodizität von $\Delta j'' \approx 10$. Im $^2\Pi_{1/2}$ -Kanal sind diese um etwa 2 Rotationsquantenzahlen zu kleineren Werten hin verschoben. Das Intensitätsprofil ist für beide Kanäle sehr ähnlich. Nur um $j'' \approx 50.5$ sind die Zustände der $^2\Pi_{1/2}$ -Fragmente deutlich geringer besetzt als die der $^2\Pi_{3/2}$ -Fragmente. Das Besetzungsverhältnis beider Spin-Bahn-Zustände des NO, welches sich aus der integralen Intensität der in Abb. 7.17 dargestellten Rotationsverteilungen berechnen lässt, ergibt für diesen Fragmentationskanal einen Wert von $^2\Pi_{1/2}:^2\Pi_{3/2}=1:2$. Im Gegensatz zum $O(^1D)$ -Kanal überwiegt hier der $^2\Pi_{3/2}$ -Zustand von NO. Die Rotationszweige des Schwingungszustandes $v''=1$ erscheinen in diesem Fragmentationskanal sehr viel schwächer als die des Schwingungsgrundzustandes und sind im gezeigten R - λ -Map deutlich schlechter zu erkennen. Das reduzierte Signal zu Rausch-Verhältnis

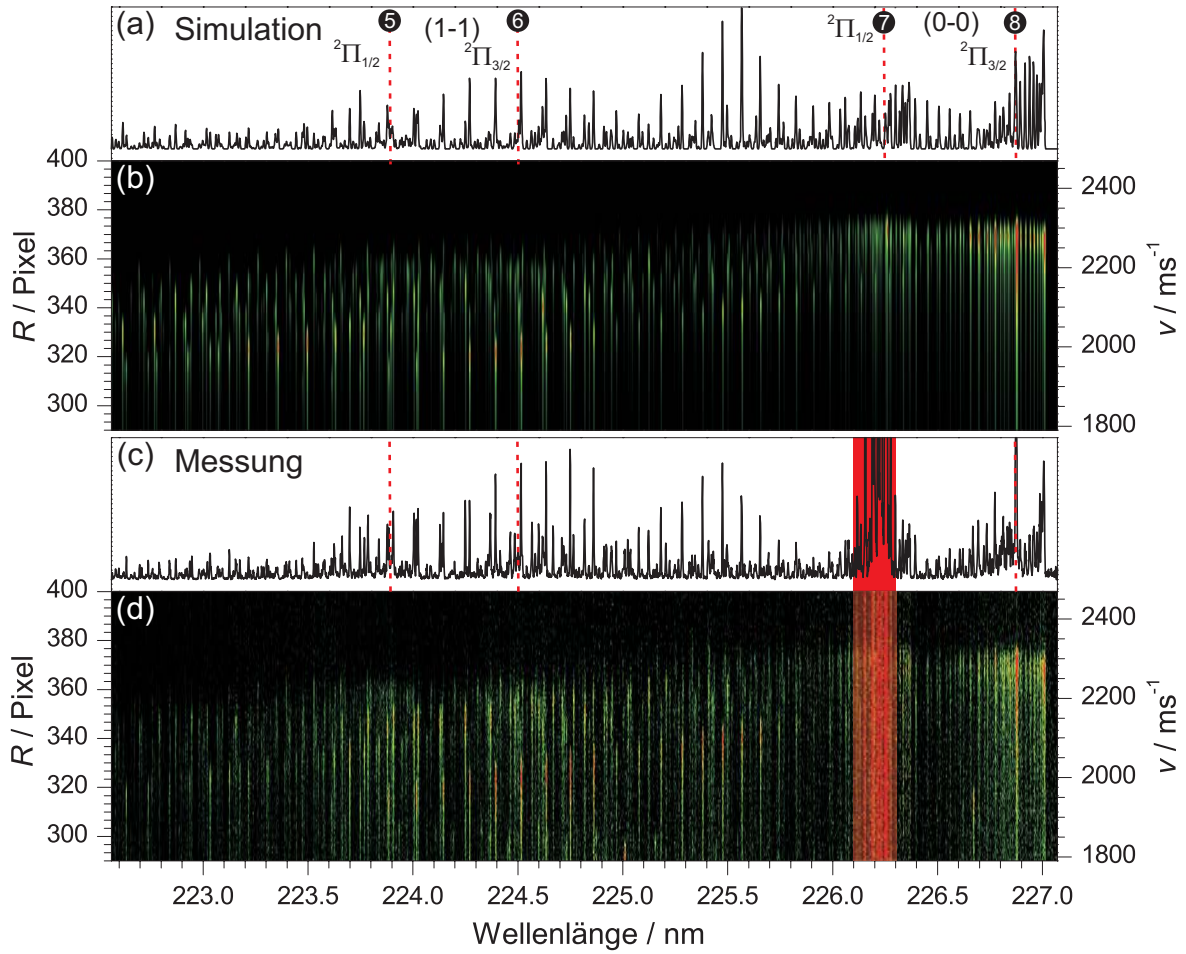


Abb. 7.16: Simuliertes (b) und gemessenes (d) R - λ -Map der $\text{NO}(^2\Pi)$ -Fragmente mit $\text{O}(^3\text{P})$ als Gegenfragment. Im gemessenen Spektrum rot unterlegt ist der für den Ft nicht verwendete Bereich. Die Intensitätsfarbskala reicht von Schwarz (niedrig) über Grün und Gelb nach Rot (hoch) und ist für beide Spektren identisch. (a) und (c) zeigen die konventionellen REMPI-Spektren, erhalten durch Summation über alle Spalten der R - λ -Maps.

spiegelt sich entsprechend in der Simulation der Populationsverteilung der Rotationszustände der NO-Fragmente wider, vgl. Abb. 7.18. Vor allem im schwächer besetzten $^2\Pi_{1/2}$ -Zustand (a) sind Strukturen in der Verteilungsfunktion nur noch zu erahnen. Der $^2\Pi_{3/2}$ -Kanal zeigt, ebenso wie der Schwingungsgrundzustand, eine Verteilung mit mehreren Maxima, deren Positionen in der Auftragung bezeichnet sind. Da nicht die vollständigen Verteilungsfunktionen gemessen wurden, kann das Verhältnis der Populationen der zwei Spin-Bahn-Zustände nicht exakt angegeben werden. Bis $j''=40.5$ ist das Verhältnis $^2\Pi_{1/2} : ^2\Pi_{3/2}$ gleich 1:2, ebenso wie im Schwingungsgrundzustand.

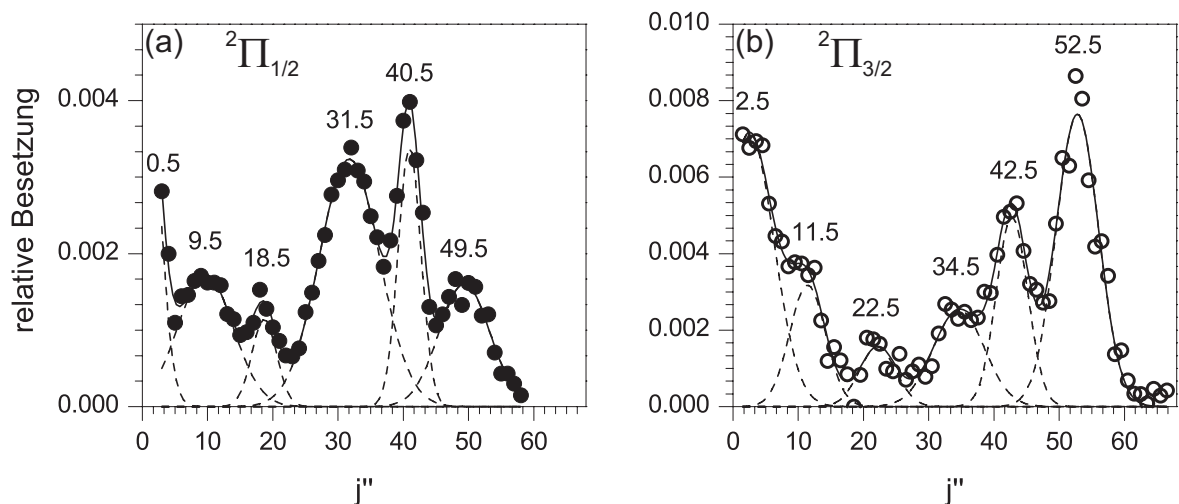


Abb. 7.17: Relative Besetzung der Rotationszustände der NO-Fragmente im Schwingungsgrundzustand für den Produktkanal mit $O(^3P)$ als Gegenfragment.

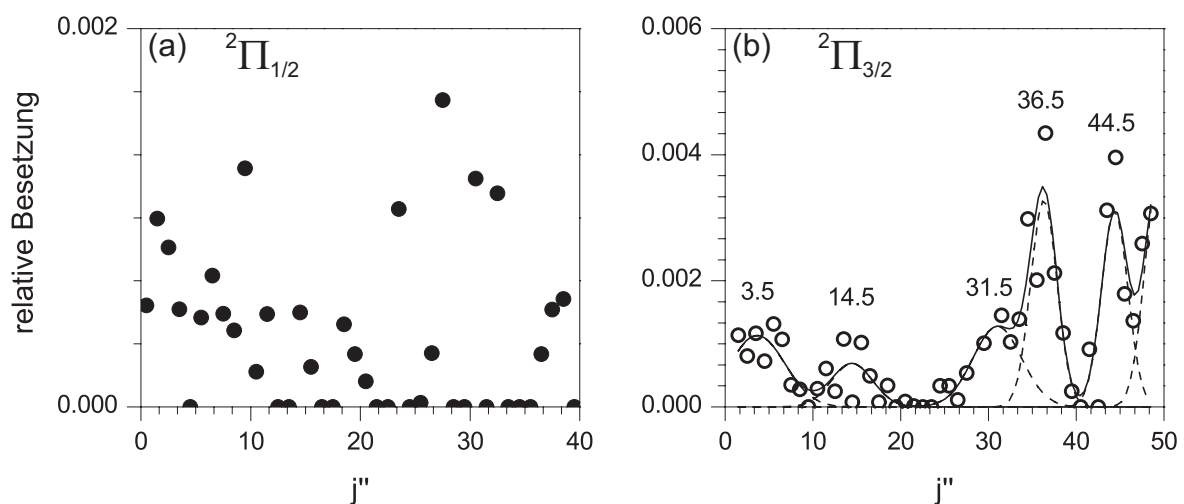


Abb. 7.18: Relative Besetzung der Rotationszustände der NO-Fragmente im Schwingungszustand $v''=1$ für den Produktkanal mit $O(^3P)$ als Gegenfragment.

Die obigen Besetzungsverteilungen zeigen die relative Produktausbeute der NO-Fragmente in den beiden ersten Schwingungsniveaus für den Fall, dass beide konkurrierenden Kanäle ($O(^1D)$ und $O(^3P)$ als Gegenfragment) energetisch möglich sind. Wird über die Rotationsverteilungen integriert, kann hierzu die zusammenfassende Tabelle 7.1 erstellt werden. Die relativen Produktausbeuten zeigen, dass die Photolyse zu 88 % über den 1D -Kanal erfolgt, der 3P -Kanal aber mit einem Anteil von 12 % nicht vernachlässigt

O	Γ	1D				3P			
NO	v''	0		1		0		1	
	Γ	$^2\Pi_{1/2}$	$^2\Pi_{3/2}$	$^2\Pi_{1/2}$	$^2\Pi_{3/2}$	$^2\Pi_{1/2}$	$^2\Pi_{3/2}$	$^2\Pi_{1/2}$	$^2\Pi_{3/2}$
rel. Ausbeute / %		36.7	29.0	13.3	8.9	3.4	7.0	0.5	1.2

Tab. 7.1: Relative Produktausbeute der NO-Fragmente in den ersten beiden Schwingungsniveaus.

werden darf. Das Verhältnis $^2\Pi_{1/2} : ^2\Pi_{3/2}$ der Spin-Bahn-Zustände der NO-Fragmente beträgt im $O(^1D)$ -Kanal 1.3 und ist demgegenüber im $O(^3P)$ -Kanal mit einem Wert von 0.48 invertiert.

Der Bereich des R - λ -Maps in Abb. 7.16 (b) zwischen 160 Pixel und 290 Pixel zeigt die Rotationsbanden der NO-Fragmente in höheren Schwingungszuständen. Für alle nachgewiesenen NO-Fragmente gilt, dass sie bei der Photolyse aus energetischen Gründen ausschließlich über den ersten Photolysekanal mit O im 3P -Grundzustand als Gegenfragment gebildet werden können. Die genaue Analyse des R - λ -Maps weist Signale auf, die Rotationszuständen folgender vibronischer Übergänge ($^2\Sigma^+ \leftarrow ^2\Pi_\Omega$) zugeordnet werden können: $(0 \leftarrow 1)$, $(1 \leftarrow 2)$, $(2 \leftarrow 3)$, $(3 \leftarrow 4)$ und $(4 \leftarrow 5)$. Zusätzlich werden auch Fragmente sichtbar, welche über höhere elektronische Zwischenzustände ($B^2\Pi$, $C^2\Pi$ und $D^2\Sigma^+$) ionisiert wurden. Eine gesicherte Auswertung der Signale erfordert ein Daten-Map mit besserem Signal zu Rausch-Verhältnis, was in der präsentierten Messung bei weitem nicht ausgeschöpft wurde. Am weitaus intensivsten erscheinen die Übergänge des $(2 \leftarrow 3)$ - und $(3 \leftarrow 4)$ -Schwingungsübergangs, auf die sich die in Abb. 7.19 gezeigte Simulation beschränkt. Aus den selben Gründen wie beim Fit an den Bereich zwischen 290 Pixel und 400 Pixel wurde auch in diesem Bereich ein Anisotropieparameter von $\beta=1.5$ festgehalten. Da die Rotationszweige nur teilweise in den aufgezeichneten Spektralbereich fallen, wurden beide Λ -Dublett-Zustände gleichwahrscheinlich angenommen. Für die Halbwertsbreite der Geschwindigkeitsverteilungen und die spektrale Halbwertsbreite des Lasers ergeben sich Werte von 38.4 ms^{-1} und 0.18 cm^{-1} , die konsistent zu den Ergebnissen der beiden anderen Teilbereiche sind. Abb. 7.20 zeigt die relative Besetzung der Rotationszustände der Schwingungszustände $v''=3$ (oben) und $v''=4$ (unten) für

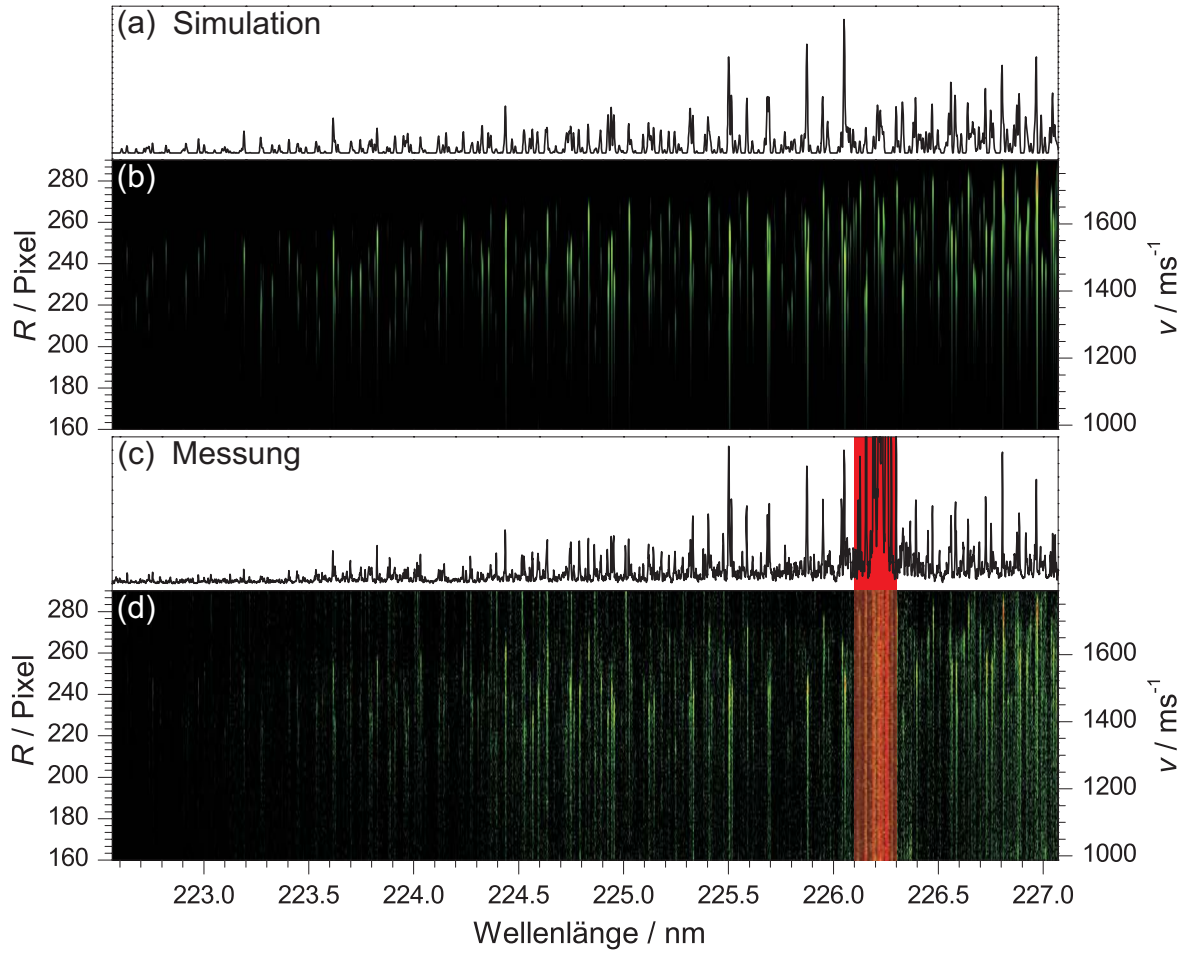


Abb. 7.19: Simuliertes (b) und gemessenes (d) R - λ -Map der $\text{NO}(^2\Pi)$ -Fragmente mit $\text{O}(^3\text{P})$ als Gegenfragment. Im gemessenen Spektrum rot unterlegt ist der Bereich, welcher für den Fit nicht verwendet wurde. Die Intensitätsfarbskala reicht von Schwarz (niedrig) über Grün und Gelb nach Rot (hoch) und ist für beide Spektren identisch. (a) und (c) zeigen die konventionellen REMPI-Spektren, welche durch Summation über alle Spalten der R - λ -Maps erhalten werden.

$\text{NO}(^2\Pi_{1/2})$ (links) und $\text{NO}(^2\Pi_{3/2})$ (rechts). Wie bei den $\text{NO}(^2\Pi_Q)$ -Fragmenten, welche in Konkurrenz mit dem ^1D -Kanal gebildet werden, treten mehrere Maxima in den Besetzungsverteilungen auf. Die erkennbaren Positionen sind in den Graphen bezeichnet. Da nur ein Ausschnitt der Rotationsbanden im spektralen Fenster der Messung auftritt, lässt sich keine eindeutige Aussage bezüglich des Intensitätsverhältnisses beider Spin-Bahn-Zustände treffen.

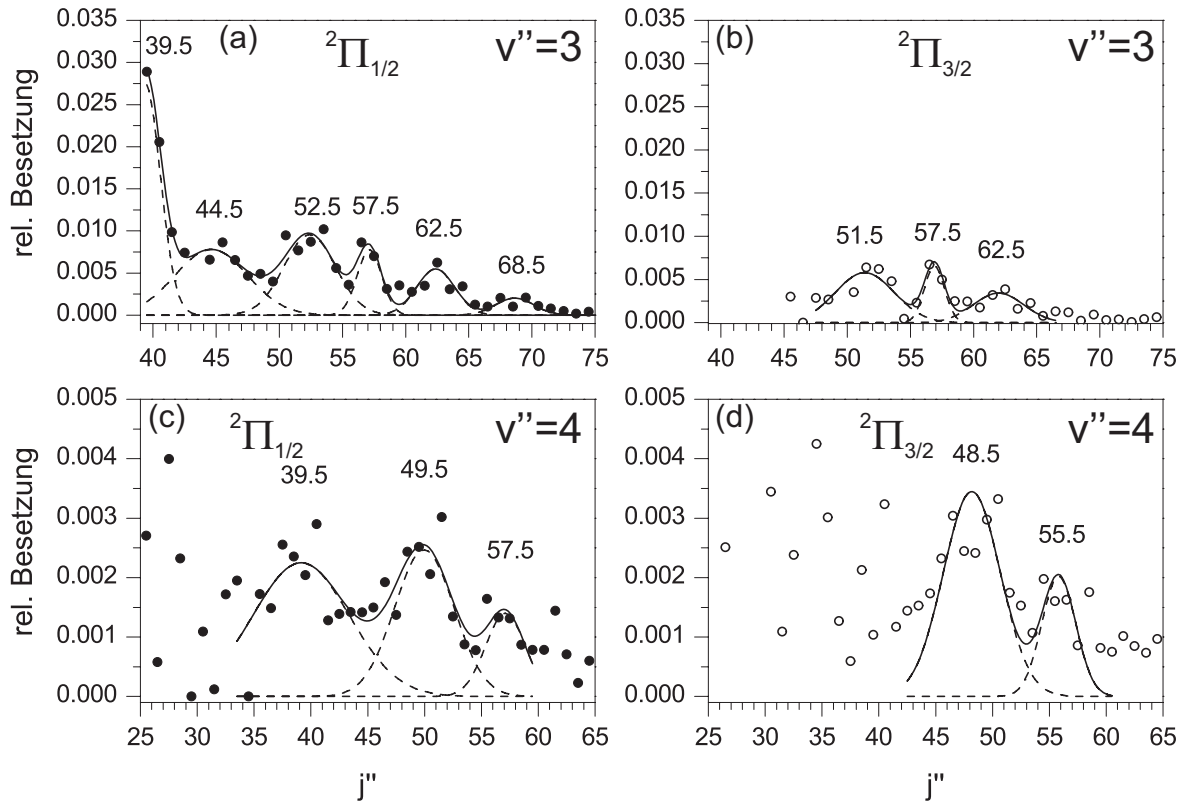


Abb. 7.20: Relative Besetzung der Rotationszustände der NO-Fragmente in den Schwingungszuständen $v''=3$ und $v''=4$ für den Produktkanal mit $O(^3P)$ als Gegenfragment.

Abb. 7.21 (a) zeigt den in Abb. 7.13 (a) vergrößert dargestellten Ausschnitt aus $I(\lambda)$. Darunter abgebildet ist das gemessene (b) und das mit den Parametern aus den Fits simulierte (c) R - λ -Map. Anhand dieser Auftragungen werden die Vorteile des neuen Messverfahrens gegenüber der konventionellen REMPI-Spektroskopie nochmals deutlich. Bei einer Wellenlänge von 225.694 nm werden z.B. in $I(R, \lambda)$ sechs unterschiedliche Reaktionskanäle aufgelöst, welche in $I(\lambda)$ zu einem einzigen, breiten Übergang zusammenfallen. Von unten nach oben im R - λ -Map gehören die sechs Kanäle zu $NO(^2\Pi_{1/2}, v''=0, j''=21.5)$, $NO(^2\Pi_{1/2}, v''=0, j''=10.5)$, $NO(^2\Pi_{1/2}, v''=3, j''=58.5)$, $NO(^2\Pi_{3/2}, v''=3, j''=52.5)$, $NO(^2\Pi_{1/2}, v''=3, j''=21.5)$ und $NO(^2\Pi_{1/2}, v''=3, j''=10.5)$. Die beiden unteren gehören zum $O(^1D)$ -Kanal, die vier darüber zum $O(^3P)$ -Kanal. Gleichermäßen ist der Dreifach-Übergang um 225.76 nm die Einhüllende von insgesamt 11 unterschiedlichen Reaktionskanälen. Von unten nach oben im R - λ -Map: $NO(^2\Pi_{3/2}, v''=0, j''=31.5)$, $NO(^2\Pi_{1/2}, v''=0, j''=28.5)$, $NO(^2\Pi_{1/2}, v''=0, j''=20.5)$, $NO(^2\Pi_{3/2}, v''=0,$

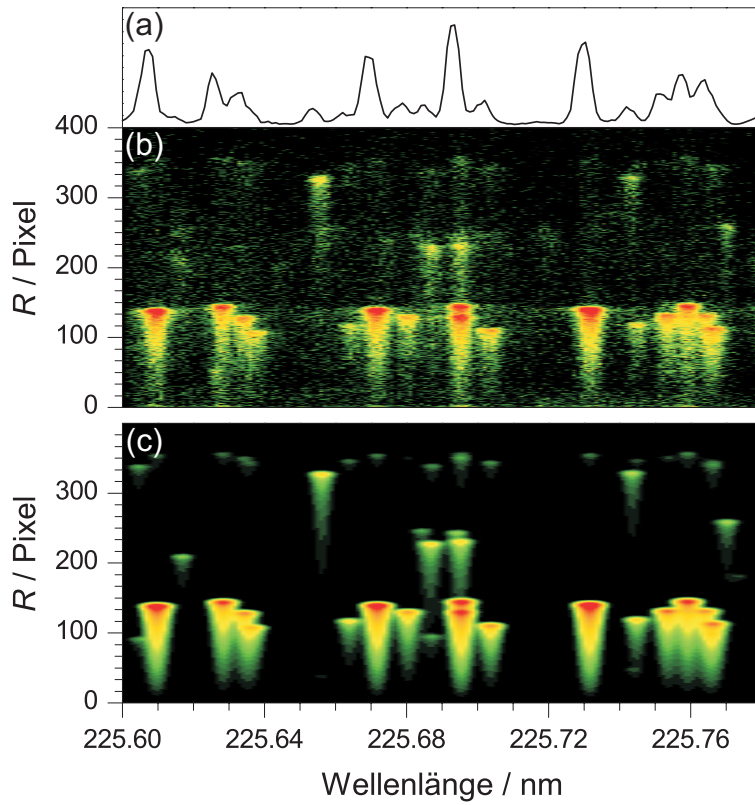


Abb. 7.21: Vergrößerter Ausschnitt aus $I(\lambda)$ (a) und der entsprechende Bereich aus $I(R, \lambda)$ (b). (c) Mit den Parametern aus den Fits simuliertes Spektrum.

$j''=18.5$), $\text{NO}(^2\Pi_{1/2}, v''=0, j''=9.5)$, $\text{NO}(^2\Pi_{1/2}, v''=3, j''=46.5)$, $\text{NO}(^2\Pi_{3/2}, v''=0, j''=31.5)$, $\text{NO}(^2\Pi_{1/2}, v''=0, j''=28.5)$, $\text{NO}(^2\Pi_{1/2}, v''=0, j''=20.5)$, $\text{NO}(^2\Pi_{3/2}, v''=0, j''=18.5)$ und $\text{NO}(^2\Pi_{1/2}, v''=0, j''=9.5)$. Die ersten fünf gehören zum $\text{O}(^1\text{D})$ -Kanal, die sechs darüber zum $\text{O}(^3\text{P})$ -Kanal. Weder die konventionelle REMPI-Spektroskopie noch die Velocity-Map Ion-Imaging Verfahren sind in der Lage, diese Kanäle aufzulösen.

α - λ -Map Abb. 7.22 zeigt das gleichzeitig zum R - λ -Map aus Abb. 7.13 aufgenommene α - λ -Map. Darunter abgebildet ist die Summation über alle Spalten, woraus sich, wie beim R - λ -Map, das konventionelle REMPI-Spektrum $I(\lambda)$ ergibt. Im spektrale Bereich zwischen 226.1 nm und 226.3 nm sättigen, wie beim R - λ -Map, die thermischen NO-Fragmente den Detektor, wodurch hier die Informationen bezüglich der NO-Fragmente aus der Photolyse von NO_2 völlig überdeckt sind. Der vergrößert dargestellte Bereich oben rechts zeigt den Ausschnitt entsprechend zu Abb. 7.21. Die größere Dopplerbreite

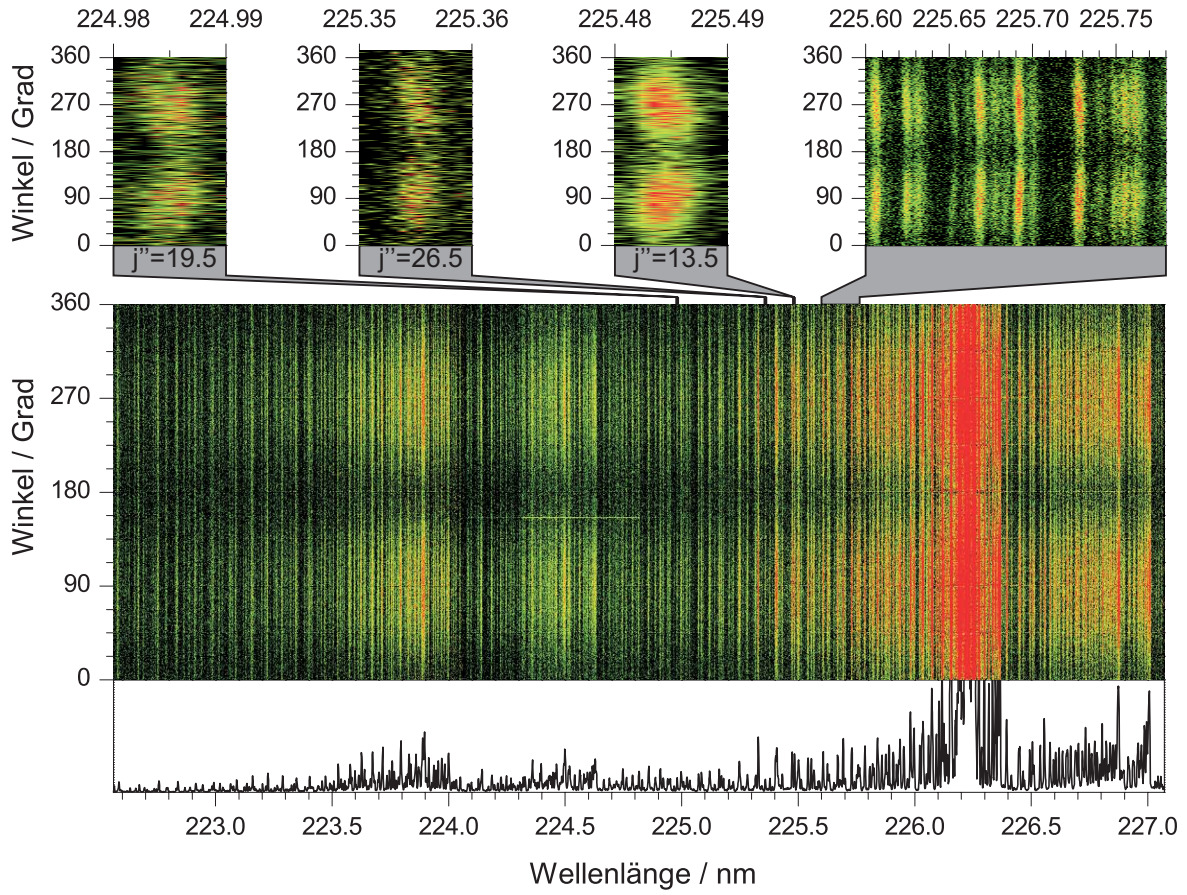


Abb. 7.22: Gleichzeitig mit dem R - λ -Map aus Abb. 7.13 aufgezeichnetes α - λ -Map. Die Vergrößerung oben rechts zeigt den Ausschnitt zu Abb. 7.21. Die anderen vergrößert dargestellte Bereiche zeigen $\text{NO}(^2\Pi_\Omega, v''=0)$ -Fragmente des $\text{O}(^1\text{D})$ -Kanals. Die Intensitätsfarbskala reicht von Schwarz (niedrig) über Grün und Gelb nach Rot (hoch).

schneller Fragmente ist darin deutlich anhand des kleineren Winkels zwischen den beiden zu $\alpha=180^\circ$ spiegelsymmetrischen Schenkeln zu erkennen. Beispielfhaft sei hier auf das schwache Signal bei 225.655 nm mit deutlich kleinerem Winkel zwischen den beiden Armen im Vergleich zum wesentlich intensiveren Signal bei 225.67 nm verwiesen. Mit Abnahme des Winkels zwischen den Armen erstreckt sich das Signal über einen weiteren Wellenlängenbereich, eine Folge der mit der größeren Fragmentgeschwindigkeit zunehmenden Dopplerverschiebung. Im α - λ -Map wird sofort die durchweg positive Anisotropie der Geschwindigkeitsverteilungen ersichtlich mit Maximum bei $\alpha=90^\circ$ und 270°). In den drei vergrößerten Spektren in Abb. 7.22 (links oben) sind Verteilungsfunktionen der $\text{NO}(^2\Pi_\Omega, v''=0)$ -Fragmente mit unterschiedlichen Rotationsquan-

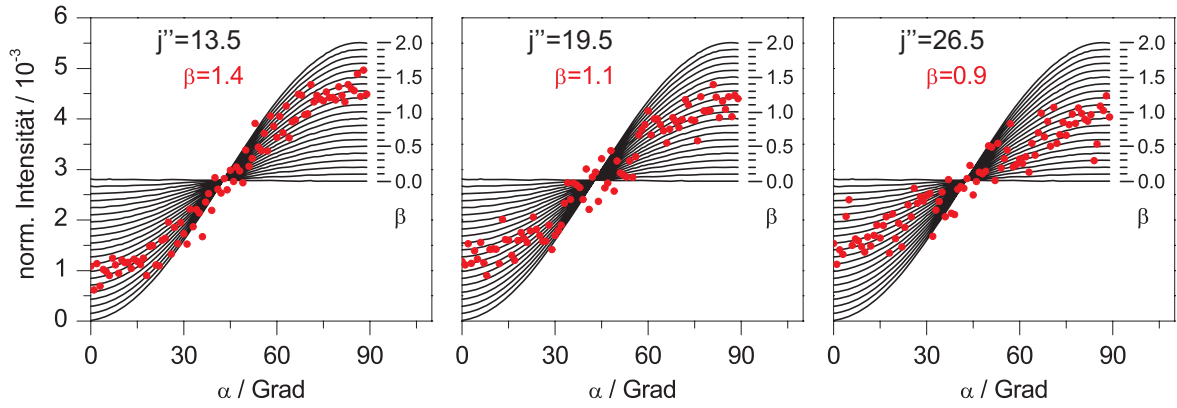


Abb. 7.23: Rote Punkte: Normierte Winkelverteilungen $I_N(\alpha)$ der vergrößert dargestellten Übergänge im α - λ -Map 7.22. Schwarze Kurven: Theoretisch berechnete Winkelverteilungen für Anisotropieparameter zwischen $\beta=0$ und $\beta=2$.

tenzahlen dargestellt. Die Übergänge wurden mit Hilfe von $I(R, \lambda)$ so gewählt, dass sie zum überwiegenden Teil $O(^1D)$ als Gegenfragment zeigen und der $O(^3P)$ -Kanal vernachlässigt werden kann. Durch Summation über alle Zeilen erhält man daraus die in Abb. 7.23 gezeigten normierten Winkelverteilungen $I_N(\alpha)$, s. Gleichung (3.14). Aufgrund ihrer Symmetrie werden die Kurven nur bis $\alpha=90^\circ$ dargestellt. Die schwarzen Kurven zeigen die normierten Winkelverteilungen für Anisotropieparameter zwischen $\beta=0$ und $\beta=2$. Zur Berechnung wurden im Geschwindigkeitsanteil der zugrundeliegenden Fragmentverteilungen gaußförmige Verteilungsfunktionen mit einer maximalen Geschwindigkeit von 1000 ms^{-1} angenommen. Die Halbwertsbreite der Verteilungsfunktionen wird den R - λ -Maps entsprechend auf einen Wert von 35 ms^{-1} gesetzt. Mit der gegebenen Absolutgeschwindigkeit der Fragmente und der im Vergleich sehr geringen Halbwertsbreite ergibt sich eine von der tatsächlichen Absolutgeschwindigkeit unabhängige Winkelverteilung. In den Graphen sind die Anisotropieparameter angegeben. Diese ergeben sich durch Vergleich der gemessenen mit den berechneten Kurven durch Bildung der kleinsten Fehlerquadrate. Wird die gleiche Prozedur für alle Übergänge angewendet, deren Intensität überwiegend auf den 1D -Kanal zurückzuführen ist und zudem nicht mit anderen Übergängen überlagern, erhält man die in Abb. 7.24 dargestellte Abhängigkeit der Anisotropie vom Rotationszustand der NO-Fragmente für die ersten beiden Schwingungszustände. Eine Abhängigkeit der Anisotropie von den beiden

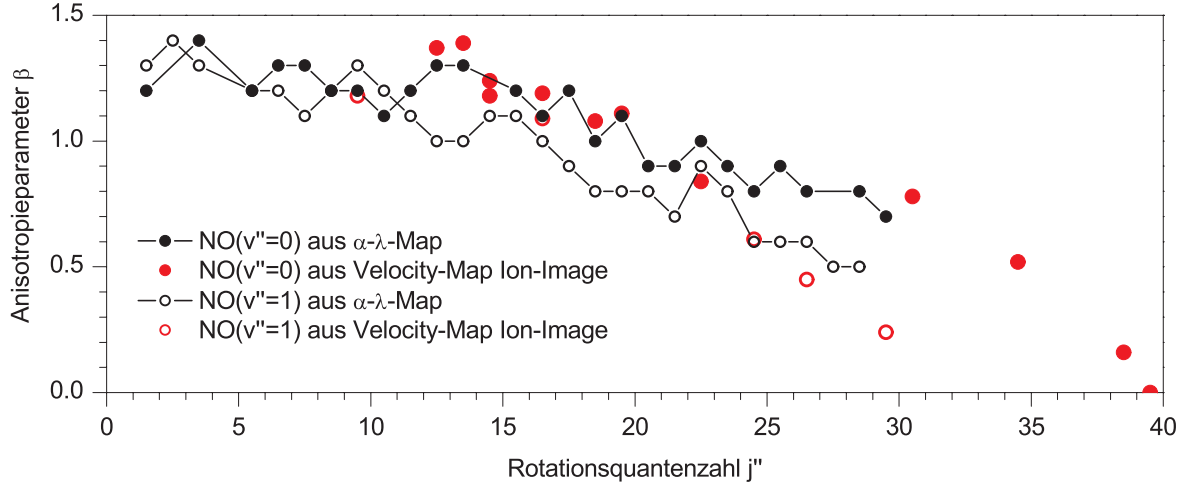


Abb. 7.24: Abhängigkeit der Anisotropie vom Rotationszustand der NO-Fragmente in den ersten beiden Schwingungszuständen für den Produktkanal mit $O(^1D)$ als Gegenfragment.

Spin-Bahn-Zuständen von NO wird nicht gefunden, weswegen in der Auftragung keine Unterscheidung erfolgt. In beiden Schwingungszuständen besitzt die Anisotropie ihren maximalen Wert von $\beta \approx 1.3$ bei Rotationsquantenzahlen um $j'' = 0.5$. Die Anisotropie nimmt mit zunehmender Rotationsenergie ab und geht für $v'' = 0$ bei $j'' \approx 40.5$ in eine isotrope Verteilung über. Für $v'' = 1$ zeigt die Kurve einen etwas steileren Abfall, wodurch extrapoliert schon bei $j'' \approx 31.5$ isotrope Verteilungsfunktionen zu erwarten sind. Beide Kurvenverläufe werden durch konventionell aufgezeichnete Velocity-Map Ion-Images, wie sie in Abb. 7.25 dargestellt sind, bestätigt. Die aus den Ion-Images erhaltenen Werte für β sind in der Auftragung 7.24 als rote Punkte ergänzt.

Eine analoge Auswertung des α - λ -Maps bezüglich des konkurrierenden Produktkanals mit $O(^3P)$ als Gegenfragment ist nicht möglich. Im α - λ -Map sind die Übergänge immer mit den wesentlich intensiveren Übergängen des $O(^1D)$ -Kanals deckungsgleich und können daher nicht abgetrennt werden. Um dennoch die Anisotropieparameter aus dem α - λ -Map zu erhalten, ist eine zur Auswertung der R - λ -Maps vergleichbare Fit-Routine nötig, die derzeit nicht zur Verfügung steht. Anhand der aufgezeichneten Ion-Images ist keine signifikante Abhängigkeit der Anisotropie für den Produktkanal mit $O(^3P)$ als Gegenfragment vom Schwingungs- oder Rotationszustand der NO-Fragmente erkennbar. Der gemessenen Anisotropieparameter beträgt zwischen $j'' = 34.5$ und $j'' = 54.5$ im Mittel $\beta = 1.5$.

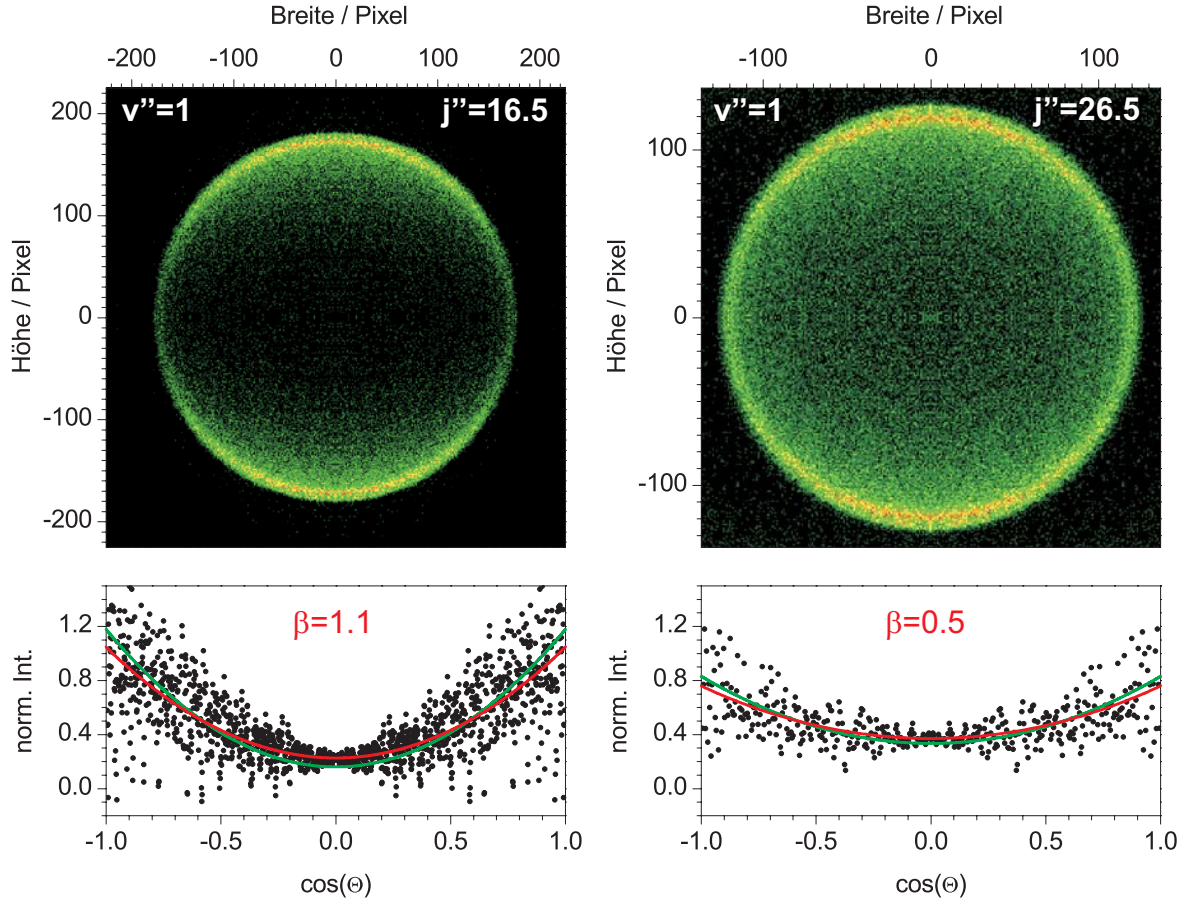


Abb. 7.25: Oben: Velocity-Map Ion-Images von $\text{NO}(v''=1)$ -Fragmenten in unterschiedlichen Rotationszuständen aus dem Produktkanal mit $\text{O}(^1\text{D})$ als Gegenfragment. Die Intensitätsfarbskala reicht von Schwarz (niedrig) über Grün und Gelb nach Rot (hoch). Unten: Aus den Images erhaltene Winkelverteilungen, berechnet mittels direkter Abel-Inversion (schwarze Punkte) und nachgeschaltetem FFT-Filter (grüne Kurven). Die Roten Kurven zeigen die Winkelverteilung des direkten Fits an die Ion-Images.

7.5 Zusammenfassung und Diskussion

Die Photolyse von NO_2 im $(2)^2\text{B}_2$ Zustand wurde mit Hilfe der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten 3d-REMPI-Spektroskopie untersucht. Mit diesem Messverfahren ist es erstmals möglich, alle messbaren skalaren wie auch vektoriellen Größen der Photolysefragmente, insbesondere auch der molekularen Fragmente, simultan und sehr präzise zu bestimmen. Hier ist die neue Technik allen anderen Messverfahren wie der REMPI-Spektroskopie, dem Velocity-Map Ion-Imaging, dem Slice Velocity-Map Ion-Imaging,

der TOF-Massenspektrometrie oder der LIF-Technik überlegen. Verglichen mit den Velocity-Map Ion-Imaging Verfahren, deren Stärke im Nachweis atomarer Photolysefragmente liegt, wird deren Schwäche beim Nachweis molekularer Fragmente wettgemacht. Gerade das Beispiel der Photolyse von NO_2 zeigt, dass die fehlende Information über die Verteilung der inneren Energie auf die verschiedenen Freiheitsgrade des molekularen Gegenfragments zur Fehlinterpretation des Photolyseprozesses führen kann. Wie in den Abbildungen 7.13 und 7.21 gezeigt, ist es mit Hilfe des R - λ -Maps möglich, alle molekularen Fragmentationskanäle zustandsspezifisch mit der Geschwindigkeits- und Winkelverteilung nachzuweisen. Selbst wenn Übergänge im konventionellen REMPI-Spektrum überlappen, werden sie im R - λ -Map getrennt. Dabei erfolgt die Trennung nicht nur bezüglich der inneren Energie des nachgewiesenen Fragments, sondern auch bezüglich der inneren Energie des Gegenfragments. Es gelang die Besetzung der Rotationszustände verschiedener Schwingungsniveaus der NO-Fragmente in beiden Spin-Bahn-Zuständen, getrennt nach beiden Sauerstoff-Produktkanälen, zu bestimmen. Mit Hilfe eines abgewandelten Marquart-Algorithmus wurde das Intensitätsprofil jedes rovibronischen Übergangs in der Simulation der im gemessenen R - λ -Map angeglichen.

$\text{O}(^1\text{D})$ -Kanal Abb. 7.26 (links oben) zeigt die Besetzung der Rotationszustände der ersten beiden Schwingungsniveaus der NO-Fragmente für den Kanal mit $\text{O}(^1\text{D})$ als Gegenfragment. Die Kurven bestätigen qualitativ die Ergebnisse von Wilkinson et al. [7], welche die Verteilung der inneren Energie der NO-Fragmente durch Aufnahme von Slice Velocity-Map Ion-Images des atomaren $\text{O}(^1\text{D})$ -Fragments bestimmten, vgl. Abb. 7.26 (links unten) und 7.7. In beiden Messungen zeigt das NO-Fragment in $v''=0$ eine monomodale und in $v''=1$ eine bimodale Besetzung der Rotationszustände. Die Aufnahme des Slice Velocity-Map Ion-Images erfolgte bei einer Photolyseenergie von 44195 cm^{-1} (226.3 nm), siehe Abb. 7.26 (rechts) [7]. Nach Rechnungen von Schinke et al. erfolgt hier der Bindungsbruch hauptsächlich nach Anregung der symmetrischen Streckschwingung (400) [107]. Im Gegensatz dazu wurde für die Aufnahme des 3d-REMPI-Spektrums die Photolyseenergie kontinuierlich erhöht (Ein-Laser-Experiment). Dies bedingt, dass die $\text{NO}(v''=0)$ -Fragmente, nachgewiesen durch den (0,0)-Schwingungsübergang, ebenso nach Anregung in die Absorptionsbande um 226 nm

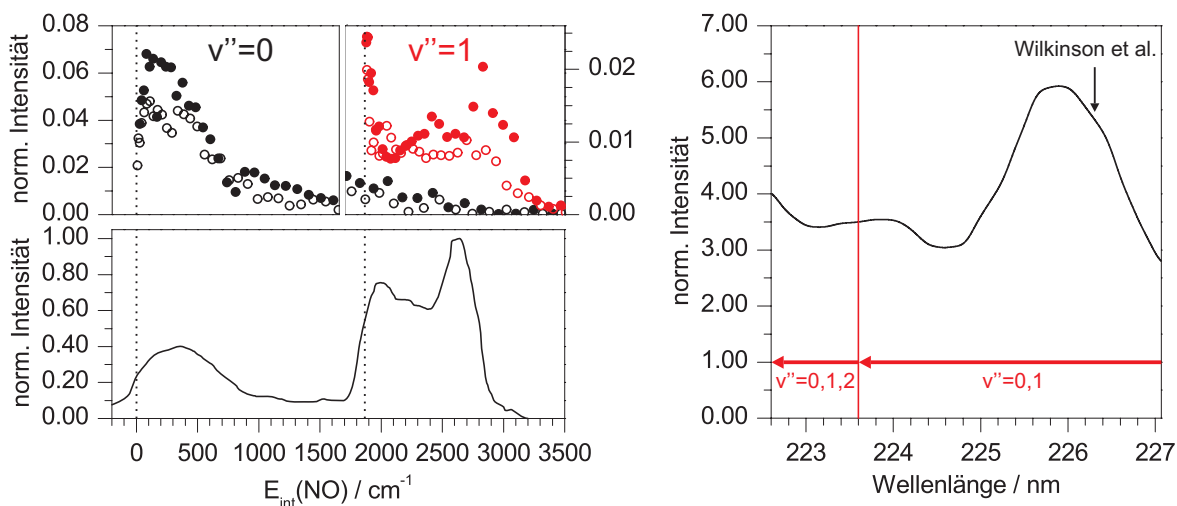


Abb. 7.26: Links: Vergleich der Verteilung der inneren Energie der NO-Fragmente mit $\text{O}(^1\text{D})$ als Gegenfragment aus den 3d-REMPI-Spektren (oben) mit der rekonstruierten Verteilung aus Lit. [7] (unten). Volle Symbole zeigen das NO im $^2\Pi_{1/2}$ und offene Symbole im $^2\Pi_{3/2}$ Zustand. Rechts: Ausschnitt des Absorptionsspektrums von NO_2 aus Abb. 7.3. Der spektrale Bereich entspricht dem Bereich des aufgezeichneten 3d-REMPI-Spektrums.

entstanden. Im Gegensatz dazu wurden die durch den (1,1)-Schwingungsübergang nachgewiesenen $\text{NO}(v''=1)$ -Fragmente hauptsächlich nach Anregung in die energetisch höhere Absorptionsbande um 224 nm gebildet, s. Abb. 7.26 (rechts) und 7.13. Wie anhand der Quantenausbeute der NO-Fragmente in $v''=1$ zu erkennen, ändert sich dadurch der Photolyseprozess. Während im Slice Velocity-Map Ion-Image mehr NO in $v''=1$ als in $v''=0$ gebildet wird, erscheint im 3d-REMPI-Spektrum das Verhältnis umgekehrt, d.h. bei der Photolyse um 224 nm werden weniger NO-Fragmente in $v''=1$ gebildet als bei der Photolyse um 226 nm. Für eine Photolyseenergie größer als 44719.6 cm^{-1} (223.6 nm) wird zusätzlich der Fragmentationskanal in $\text{NO}(v''=2)$ energetisch möglich, vgl. Abb. 7.26 (rechts). Dies bedeutet, dass ein Teil der über den (1,1)-Schwingungsübergang nachgewiesenen $\text{NO}(v''=1, j'')$ -Fragmente in Konkurrenz mit NO-Fragmenten in $v''=0$ und $v''=2$ gebildet wurden. Da alle acht Rotationszweige der beiden Spin-Bahn-Zustände der $\text{NO}(v''=1)$ -Fragmente aber sehr ähnliche Intensitätsmuster aufweisen, obwohl aus Sicht jedes einzelnen der Kanal in $v''=2$ bei einer anderen Rotationsquantenzahl geöffnet wird, kann der $\text{NO}(v''=2)$ -Produktkanal nicht für die drastische

Abnahme der Produktausbeute der NO-Fragmente in $v''=1$ verantwortlich sein, zumal auch NO($v''=1$)-Fragmente mit kleinen Rotationsquantenzahlen betroffen sind. Diese werden aber bei Wellenlängen oberhalb der Schwelle des NO($v''=2$)-Kanals nachgewiesen. Für NO($v''=0$) wird im 3d-REMPI-Spektrum nahezu die gleiche Besetzung der Rotationszustände gemessen, wie sie sich auch aus dem Slice Velocity-Map Ion-Image ergibt. Im Gegensatz dazu erscheint die Besetzung der Rotationszustände für beide Experimente in $v''=1$ unterschiedlich. Im REMPI-Spektrum liegen die beiden Maxima um $j''=0.5$ und $j''=21.5$, während sie bei der Photolyse mit 226.3 nm bei $j''=7.5$ und $j''=23.5$ auftreten. Ebenso ändert sich das Intensitätsverhältnis. Im Slice Velocity-Map Ion-Image erscheint das Maximum um $j''=23.5$ am intensivsten, im REMPI-Spektrum das Maximum um $j''=0.5$. Die Änderung des Photolyseprozesses kann auch für die Unterschiede in dem von der Rotationsquantenzahl abhängigen Anisotropieparameter verantwortlich sein. So wird bei den NO-Fragmenten in $v''=1$ die isotrope Verteilung bei kleineren Rotationsquantenzahlen erreicht als bei NO-Fragmenten welche in $v''=0$ nachgewiesen wurden, vgl. Abb. 7.24.

Diese Ergebnisse aus den 3d-REMPI-Spektren bekräftigen den von Schinke et al. für den Produktkanal mit O(1D) als Gegenfragment postulierten schnellen, quasi direkten Photolyseprozess [107]. Wie anhand der Besetzung der inneren Freiheitsgrade des NO-Fragments zu sehen, wird die Verteilung der Exzessenergie auf die energetischen Freiheitsgrade der Produktfragmente nicht durch einfache Modelle wie z.B. dem klassischen impulsiven Modell beschrieben. Die diabatische Kopplung des angeregten \tilde{D} -Zustands mit dem energetisch nächst höheren $^2A'$ -Zustand führt zum Produktkanal mit O(1D) als Gegenfragment. In diesem Fall wird die Verteilung der Exzessenergie auf die energetischen Freiheitsgrade durch das Betragsquadrat der Wellenfunktion am Ort der Kreuzung bestimmt. So spiegelt die Besetzung der Rotationszustände das Betragsquadrat der Wellenfunktion bezüglich der Winkelkoordinate, d.h. der Biegeschwingung, wider. Wird die vermiedene Kreuzung ohne Anregung der Biegeschwingung durchschritten, folgt daraus z.B. eine monomodale Besetzung der Rotationszustände. Eine einfache Anregung der Biegeschwingung führt jedoch zu einer bimodalen Rotationsbesetzung [3]. Der Photolyseprozess über die vermiedene Kreuzung erklärt auch

die Unterschiede in den Besetzungsverteilungen, erhalten aus den 3d-REMPI-Spektren und den Slice Velocity-Map Ion-Images [7]. Diese deuten auf eine Abhängigkeit des Photolyseprozesses von den bei der Anregung des NO₂-Moleküls populierten Schwingungsmoden hin. Um hierzu detailliertere Aussagen treffen zu können, bietet sich die Aufnahme eines 3d-Produktausbeutespektrums des O(¹D)-Fragments, wie in Abschnitt 3.5 beschrieben, an. Man weist in einem Zwei-Laser-Experiment die O(¹D)-Fragmente selektiv bei 205.473 nm mittels 2+1 REMPI über den $2p^33p^1$ (¹P₁) Zwischenzustand nach und variiert die Photolysewellenlänge. Im aufgezeichneten *R*- λ -Map, λ bezeichnet hier die Photolysewellenlänge, werden sofort jedwede Änderungen in der Population der inneren Freiheitsgrade der NO-Fragmente bei Anregung in unterschiedliche Schwingungsmoden sichtbar.

Im Gegensatz zu der Besetzung der energetischen Freiheitsgrade der Fragmente, kann die Abhängigkeit der Anisotropie von der Rotationsquantenzahl der NO-Fragmente, gezeigt in Abb. 7.24, klassisch erklärt werden. Aufgrund des quasi direkten Photolyseprozesses erfolgt die Dissoziation der angeregten NO₂-Moleküle schnell bezüglich einer Rotationsperiode, und der Anisotropieparameter wird näherungsweise durch Gl. (2.14) beschrieben. Der Winkel χ bezeichnet den Winkel zwischen Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ und Geschwindigkeitsvektor \vec{v} der Fragmente im Molekülkoordinatensystem zum Zeitpunkt der Photolyse, wobei $\vec{\mu}$ parallel zur Verbindungsachse zwischen den beiden O-Atomen liegt. Der ONO-Bindungswinkel α zum Zeitpunkt der Photolyse ist über $\alpha = 180^\circ - 2\chi$ mit dem Winkel χ verknüpft. Aus der Energie- und Drehimpulserhaltung folgt, je größer der Winkel α , bzw. je kleiner der Winkel χ , desto weniger Rotationsenergie wird auf das NO-Fragment übertragen. Nach Gl. (2.14) zeigen Fragmente mit wenig Rotationsenergie daher einen größeren Anisotropieparameter als solche mit viel Rotationsenergie. Das Maximum in der Rotationsverteilung der NO($v''=0$)-Fragmente liegt bei $j'' \approx 10.5$ und die zugehörige Anisotropie beträgt $\beta \approx 1.3$. Der wahrscheinlichste ONO-Winkel zum Zeitpunkt des Bindungsbruchs beträgt nach Gl. (2.14) $\alpha \approx 122^\circ$. Für NO($v''=1$) treten in der Rotationsverteilung zwei Maxima bei $j'' \approx 0.5$ und $j'' \approx 21.5$ auf. Die zugehörigen Anisotropieparameter betragen $\beta \approx 1.3$ und $\beta \approx 1.0$. Die wahrscheinlichsten ONO-Winkel zum Zeitpunkt des Bindungsbruchs betragen $\alpha \approx 122^\circ$ und $\alpha \approx 109^\circ$.

O(³P)-Kanal Mit Hilfe der 3d-REMPI-Spektroskopie konnte erstmals die Besetzung der Rotationszustände einzelner Schwingungsniveaus der NO-Fragmente in beiden Spin-Bahn-Zuständen für den weniger bevorzugten Produktkanal mit O(³P_J) als Gegenfragment bestimmt werden, siehe Abbildungen 7.17, 7.18 und 7.20. Die Kurven zeigen weder eine monomodale Verteilung, wie die Energieverteilung aus den Velocity-Map Ion-Images der O(³P_J)-Fragmente nahe legt [133, 149], noch eine bimodale Verteilung, wie durch die zusätzliche Messung des konventionellen REMPI-Spektrums und einzelner Velocity-Map Ion-Images der NO-Fragmente abgeleitet [6]. Stattdessen treten in den Rotationsverteilungen periodische Modulationen auf. Für NO(v''=0) werden in beiden Spin-Bahn-Zustände sechs Maxima gemessen, wobei der Abstand zwischen zwei Maxima etwa 10 Rotationsquantenzahlen beträgt. Diese Struktur ist auch in den Rotationsverteilungen der NO-Fragmente in höheren Schwingungsniveaus zu finden, auch wenn hier die Verteilungsfunktionen nicht vollständig aufgezeichnet wurden. Dass Wilkinson et al. aus ihren Messungen auf bimodale Verteilungsfunktionen schlossen, ist auf die eingeschränkte Datenmenge, welche durch die Aufnahme von Velocity-Map Ion-Images gewonnen wird, und den geringen Abstand zwischen zwei Intensitätsmaxima in den Rotationsverteilungen, zurückzuführen. Zudem ist die von ihnen getroffene Zuordnung der nachgewiesenen NO-Fragmente bezüglich des rovibronischen Zustands anhand eines konventionell aufgezeichneten REMPI-Spektrums keineswegs eindeutig. In Abb. 7.27 wird die Verteilung der inneren Freiheitsgrade der NO-Fragmente bei einer Photolysewellenlänge von 225.65 nm, errechnet aus der Geschwindigkeitsverteilung der O(³P₂)-Fragmente [6], mit den Verteilungsfunktionen welche aus dem 3d-REMPI-Spektrum folgen verglichen. Zum besseren Vergleich werden hierzu die in den Graphen 7.17, 7.18 und 7.20 dargestellten gaußförmigen Fits an die Messpunkte verwendet. Die Pfeile an den Kurven zeigen die Bereiche der jeweiligen Rotationsverteilung, welche nicht vollständig aufgezeichnet wurden. Auch wenn die stark besetzten Rotationszustände der NO-Fragmente in v''=2 und v''=3 nicht, bzw. nicht vollständig, im aufgezeichneten 3d-REMPI-Spektrum enthalten sind, wird trotzdem deutlich, dass die multimodale Struktur in der Besetzung der Rotationszustände die Maxima in der Verteilung der kinetischen Energie der O(³P)-Fragmente durchaus widerspiegeln. Dabei ist

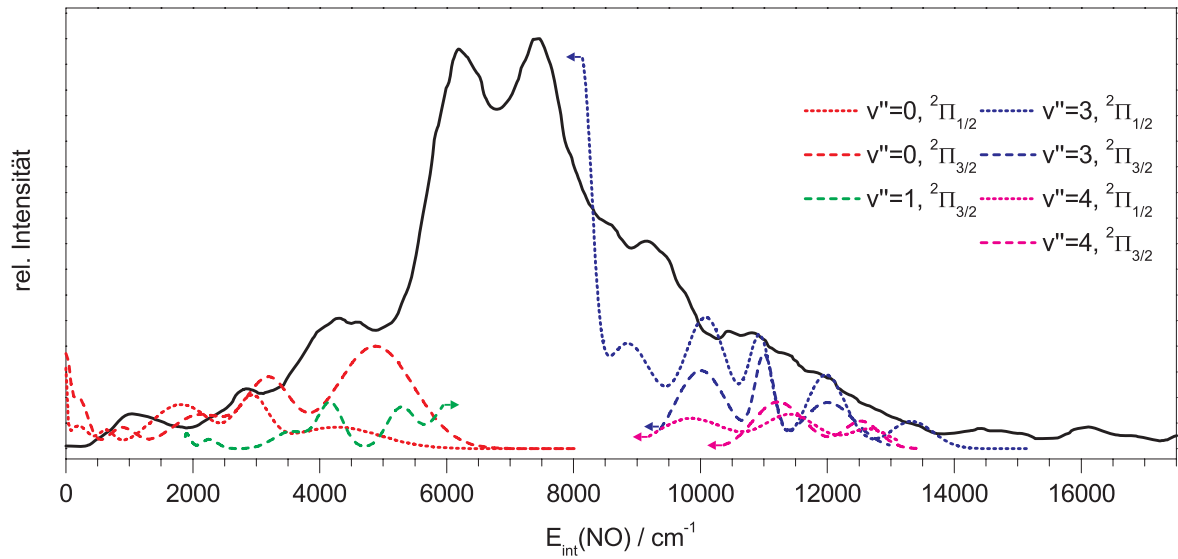


Abb. 7.27: Vergleich der Verteilung der inneren Freiheitsgrade der NO-Fragmente bei einer Photolysewellenlänge von 225.65 nm, errechnet aus der Geschwindigkeitsverteilung der $O(^3P_2)$ -Fragmente aus [6] (schwarze Kurve), mit den Verteilungsfunktionen aus den 3d-REMPI-Spektren. Weiteres siehe Text.

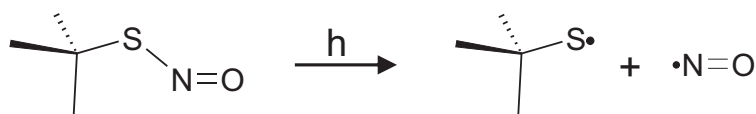
die Energieauflösung aus den 3d-REMPI-Spektren wesentlich besser als die im Velocity-Map Ion-Image des O-Fragments. Ebenso wie beim $O(^1D)$ -Kanal ist zu beachten, dass, im Gegensatz zur Aufnahme des $O(^3P)$ -Images, die Photolyseenergie bei der Aufnahme des REMPI-Spektrums kontinuierlich verändert wurde (Ein-Laser-Experiment). Ebenso wie im $O(^1D)$ -Kanal kann dies eine Änderung des Photolyseprozesses bewirken, was z.B. die Unterschiede in der Besetzung der unteren Rotationszustände des Schwingungsgrundzustandes ($E_{int}(NO) = 0 \text{ cm}^{-1}$) erklären würde. In der Arbeit von Wilkinson et al. werden die Verteilungsfunktionen der kinetischen Energie aller drei $O(^3P_\Omega)$ -Fragmente gezeigt. Auch wenn die Lage der Maxima innerhalb der Funktionen nahezu identisch sind, ändern sich ihre relativen Intensitäten erheblich. Wilkinson et al. nehmen diesbezüglich deutlich unterschiedliche Photolyseprozesse für die drei $O(^3P_\Omega)$ -Fragmente an. Da die Ion-Images aber bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen aufgezeichnet wurden (226.23 nm, 226.06 nm und 225.65 nm), könnten die Unterschiede in den Intensitäten auch auf eine Änderung des Photolyseprozesses, welcher sich in den angeregten Schwingungsmoden des Ausgangsmoleküls begründet, zurückzuführen sein. Um dies endgültig zu klären, können, wie beim $O(^1D)$ -Kanal vorgeschlagen, 3d-

Produktausbeutespektren der $O(^3P_\Omega)$ -Fragmente aufgezeichnet werden. Im Gegensatz zum $O(^1D)$ -Kanal werden darin, aufgrund der Überlagerung der NO-Produktkanäle, aber nur Änderungen sichtbar. Zur detaillierten Analyse müssen 3d-REMPI-Spektren mit getrenntem Photolyse- und Ionisationslaser aufgezeichnet werden.

Noch deutlicher als beim $O(^1D)$ -Kanal ist ersichtlich, dass die Verteilung der Exzessenergie auf die inneren Freiheitsgrade der Photolyseprodukte nicht durch einfache klassische oder semi-empirische Modelle beschrieben werden kann. Hierzu sind weitreichende theoretische Studien nötig. Das stärkt den von Schinke et al. vorgeschlagene Photolyseprozess [107], wonach der Zerfall auf zwei Reaktionspfaden möglich ist. Zum einen existiert ein adiabatischer Reaktionspfad innerhalb der ursprünglich angeregten \tilde{D} -Potentialfläche, zum andern koppelt der \tilde{D} -Zustand diabatisch mit dem \tilde{A} -Zustand. Da dieser seinerseits über eine CI mit dem \tilde{X} -Grundzustand verbunden ist, ist ein Zerfallsprozess aus dem energetisch hoch angeregten Grundzustand denkbar.

8 Photodissoziation von t-Butylthionitrit

Das folgende Kapitel behandelt die Photodissoziation des S-Nitrosothiols *t*-Butylthionitrit (*t*-BuSNO) nach elektronischer Anregung in die ersten beiden Singulett-Zustände. Aus diesen erfolgt der Bindungsbruch dabei gemäß



in das Thiyl-Radikal (*t*-BuS) und NO. Untersucht wurde das NO-Radikal, wofür das konventionelle Velocity-Map Ion-Imaging, die 3d-REMPI-Spektroskopie und die 3d-Produktausbeutespektroskopie zum Einsatz kamen.

8.1 Eigenschaften der S-Nitrosothiole

In den 80er Jahren des letzten Jahrhunderts wurde die Rolle von NO in der Biochemie erkannt. So konnten Palmer et al. und Ignarro et al. 1987 NO als EDRF (endothelium-derived relaxing factor) identifizieren [165, 166]. Als EDRF bezeichneten Furchgott und Zawadzki 1980 den von ihnen entdeckten Botenstoff des Endothels (zum Gefäßlumen hin gerichtete Zellen der innersten Wandschicht von Lymph- und Blutgefäßen) an die darunter liegende glatte Muskulatur [167]. Der EDRF (NO) aktiviert in den Muskeln das Enzym Guanylylcyclase, welches die Umwandlung von Guanosintriphosphat (GTP) in

das 3'-5'-zyklische Guanosin-Monophosphat (cGMP) katalysiert. Über weitere Signaltransduktionsvorgänge führt dies zur Dilatation der Gefäßwand^a. Inzwischen weiß man, dass die physiologische Bedeutung von NO weit über die Regelung des Gefäßtonus hinausgeht. Als Botenstoff spielt NO bei der Aggregations- und Adhäsionshemmung von Thrombozyten, der Reizübertragung des Nervensystems, der Immunabwehr und vielen weiteren physiologischen Prozessen eine wichtige Rolle. Im Zuge der Erforschung der Biochemie von NO wurde ebenfalls die physiologische Bedeutung der S-Nitrosothiole erkannt. Diese werden durch Nitrosierung der Thiol-Gruppe von Aminosäuren (Cystein, Homocystein), Peptiden (Glutathion) und Proteinen gebildet und sind u.a. am Transport, der Speicherung, der Effektor-Wechselwirkung und der Redox-Umwandlung von NO beteiligt. Beispielsweise geben rote Blutkörperchen S-Nitrosothiole bei zu geringer Sauerstoffsättigung in den Blutstrom ab. Diese transportieren den Botenstoff NO direkt zur Gefäßmuskulatur, wodurch sich die Blutgefäße erweitern [168].

Aufgrund ihrer geringen Stabilität wurde den S-Nitrosothiolen (RSNO) bis zur Entdeckung ihrer physiologischen Bedeutung wenig Beachtung geschenkt. Ihre Stabilität wird im Wesentlichen durch den organischen Substituenten am Schwefel bestimmt. Primäre und sekundäre RSNO (R=Alkyl) sind typischerweise unter Normalbedingungen und in Lösung mit einer Lebensdauer von wenigen Sekunden bis Minuten unbeständig [169, 170]. Im Gegensatz dazu sind tertiäre RSNO mit einer Lebensdauer von mehreren Stunden bis Tagen wesentlich stabiler. Beispiele hierfür sind N-Acetylpenicillamin (SNAP) und davon abgeleitete Derivate, sowie das hier untersuchte *t*-BuSNO [171, 172]. Wie Williams zeigen konnte, erfolgt die Zersetzung in wässriger Lösung nur, wenn Spuren von Cu⁺-Ionen enthalten sind, ausgenommen der photochemische Pfad. Diese werden durch Reduktion von ubiquitärem Cu²⁺ z.B. mit Thiolat-Ionen gebildet [173].

Alle untersuchten RSNO zeigen zwei charakteristische IR-Banden um 1500 cm⁻¹ und 650 cm⁻¹ [169, 174–182]. Beide sind auf ¹⁵N isotopensensitiv und werden der NO-

^aDie Wissenschaftler Robert F. Furchgott, Louis J. Ignarro und Ferid Murad erhielten *für ihre Arbeiten über die Rolle von Stickstoffmonoxid als Botenstoff im Herz-Kreislaufsystem* 1998 den Nobelpreis für Medizin

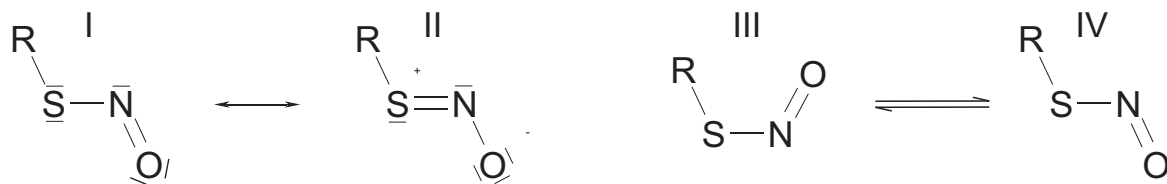


Abb. 8.1: Mesomere Grenzstrukturen (links) und Rotationsisomere (rechts) der S-Nitrosothiole.

und SN-Streckschwingung zugewiesen [179]. Ihre Energie ist von den Substituenten abhängig. Primäre und sekundäre RSNO absorbieren zwischen $1500 - 1530 \text{ cm}^{-1}$ und $610 - 650 \text{ cm}^{-1}$, tertiäre RSNO zwischen $1450 - 1500$ und $650 - 685 \text{ cm}^{-1}$. Bei aromatischen RSNO oder RSNO mit elektronenziehenden Substituenten (z.B. $-\text{NH}_3^+$) verschiebt sich die Absorptionsbande der NO-Streckschwingung zu $1600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$. Dieses Verhalten kann mit Hilfe der zwei in Abbildung 8.1 mit I und II bezeichneten mesomeren Grenzstrukturen erklärt werden. Elektronenschiebende Substituenten stabilisieren die Grenzstruktur II, elektronenziehende Gruppen die Grenzstruktur I. Anhand der mesomeren Grenzstruktur II wird deutlich, dass die SN-Bindung einen Doppelbindungscharakter aufweist. Dies wird durch Röntgenstrukturanalysen einiger RSNO [171, 172, 179, 183] sowie quantenchemischen Rechnungen [179, 183, 184] bestätigt. Dies bedingt, dass die RSNO als zwei Rotationsisomere vorliegen, der in Abbildung 8.1 mit III bezeichneten *cis*-Form (*syn*) und der mit IV bezeichneten *trans*-Form (*anti*). In den IR-Spektren können die beiden Rotationsisomere anhand einer Doppelstruktur der Absorptionslinien ($\Delta E \approx 30 \text{ cm}^{-1}$) beobachtet werden [185, 186]. Primäre und sekundäre RSNO bevorzugen die *cis*-Konfiguration, tertiäre RSNO aufgrund sterischer Effekte die *trans*-Konfiguration [183–189]. Für das hier untersuchte *t*-Butylthionitrit ist die *trans*-Form etwa 5 kJ/mol (420 cm^{-1}) stabiler als die *cis*-Form [183, 184, 190]. Im thermodynamischen Gleichgewicht liegen bei Raumtemperatur demnach 90 % der Moleküle in der *trans*-Konfiguration und 10 % in der *cis*-Konfiguration vor. Die Rotationsbarriere zwischen beiden Isomeren wurde mit Hilfe der ^{15}N NMR-Spektroskopie auf $45 \pm 3 \text{ kJ/mol}$ ($3740 \pm 245 \text{ cm}^{-1}$) bestimmt und durch quantenchemische Rechnungen bestätigt [179, 184]. Ähnlich hohe Barrieren werden ebenfalls in anderen RSNO [183, 184] sowie den analogen Nitriten gefunden [191, 192]. Wird das

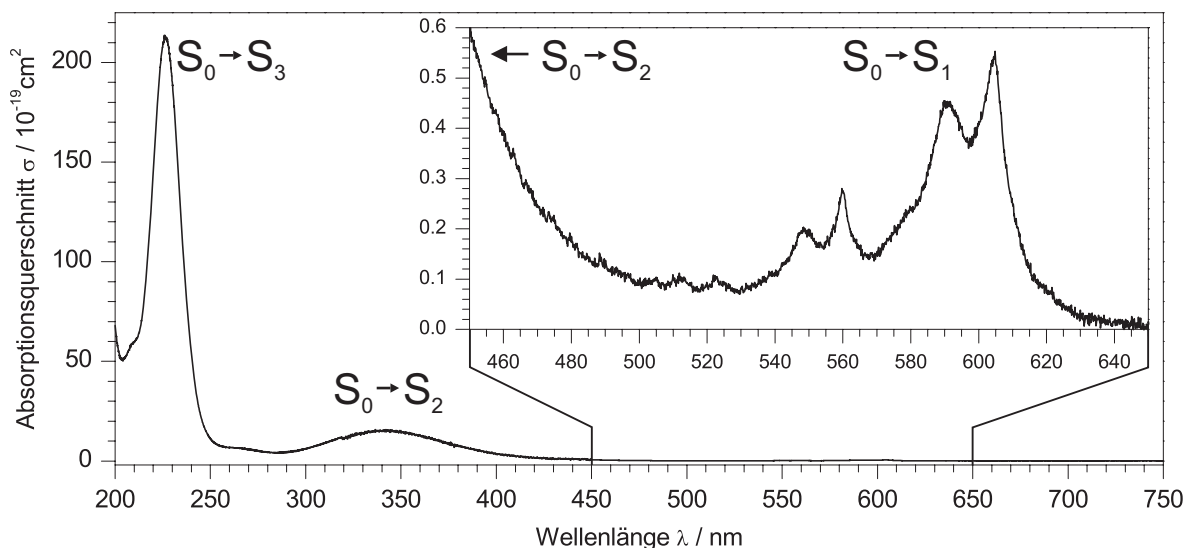


Abb. 8.2: UV-Absorptionsspektrum von *t*-Butylthionitrit in der Gasphase bei Standardbedingungen ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p=1\text{ bar}$).

Mengenverhältnis der beiden Rotationsisomeren bestimmt, z.B. mittels IR- oder NMR-Spektren, wird im überwiegenden Teil der Messungen ein dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechender Wert gefunden. Die hohe Rotationsbarriere verhindert daher nicht das thermodynamische Gleichgewicht, sondern verlangsamt lediglich dessen Einstellung [179, 185–187, 189, 193]. Die S-N Bindungsenergie der Nitrosothiole variiert mit dem organischen Rest R zwischen 75 kJ/mol und 140 kJ/mol [194]. Für *t*-BuSNO werden in der Literatur Werte zwischen $115\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (9613 cm^{-1}) und $133\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (11118 cm^{-1}) angegeben [188–190, 195].

Abb. 8.2 zeigt das UV-Absorptionsspektrum von *t*-BuSNO in der Gasphase, aufgezeichnet unter Standardbedingungen. Der intensive Übergang um 225 nm zeigt einen maximalen Absorptionsquerschnitt von $\sigma = 2.14 \cdot 10^{-17}\text{ cm}^2$ und wird dem ($S_0 \rightarrow S_3$)-Übergang ($\pi \rightarrow \pi^*$) zugeordnet [176]. Der ($S_0 \rightarrow S_2$)-Übergang zeigt ein Maximum von $\sigma = 1.56 \cdot 10^{-18}\text{ cm}^2$ um 343 nm , erstreckt sich aber, wie durch die Vergrößerung erkennbar, bis zu 600 nm . Der Übergang wird in der Literatur dem erlaubten ($n_O \rightarrow \pi^*$)-Übergang zugewiesen [173, 189]. Im Methylthionitrit hat der Übergang aber ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Charakter [196]. Aufgrund der starken Ähnlichkeit beider UV-Spektren ist für *t*-BuSNO ebenfalls ein ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergang wahrscheinlich. Wie anhand des vergrößert dargestell-

ten Ausschnitts zu sehen, reicht das rote Ende der S₂-Bande in den Absorptionsbereich des (S₀→S₁)-Übergangs, welcher sich spektral zwischen 500 nm und 640 nm befindet. Dieser weist einen ca. dreißigfach kleineren maximalen Absorptionsquerschnitt von $\sigma = 0.55 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ auf und wird dem verbotenen ($n_N \rightarrow \pi^*$)-Übergang zugewiesen [173, 189, 197]. Der Übergang zeigt eine ausgeprägte Schwingungsstruktur, dessen Zuordnung noch nicht aufgeklärt ist.

Die Photolyseprozesse der S-Nitrosothiole sind experimentell noch wenig untersucht. Die wenigen Arbeiten beschäftigen sich mit der Dissoziation von Methylthionitrit (MeSNO) im S₁- und S₂-Zustand [189, 196, 197] und *t*-BuSNO im S₂-Zustand [189]. In diesen Arbeiten wurden die Thionitrite in den jeweiligen dissoziativen Zustand angeregt, und im Anschluss die entstandenen NO(²Π_Ω)-Fragmente mit Hilfe der LIF-Technik untersucht. Die Anregung der Ausgangsmoleküle erfolgte hierbei an einem thermischen Ensemble (Durchflusszelle, 300 K) [189] oder in einem Überschall-Düsenstrahl [196, 197]. Man konnte zeigen, dass bei beiden Thionitriten die Photolyse im S₂-Zustand (450-470 nm) zu NO(²Π_Ω)-Fragmenten mit hoher Rotations- und verschwindender Schwingungsenergie führt. Das Maximum in der Besetzung der Rotationszustände lag bei $j'' \approx 31.5$. Zudem wurde NO bevorzugt im energetisch tiefer liegenden ²Π_{1/2} Spin-Bahn-Zustand nachgewiesen. Das Verhältnis ²Π_{1/2} : ²Π_{3/2} wird für MeSNO mit 2.86 : 1 und für *t*-BuSNO mit 1.43 : 1 angegeben. Aufgrund der athermischen Besetzung der Rotationszustände wird auf einen Photolyseprozess entlang einer repulsiven Potentialkurve geschlossen [189]. Ebenso wie im S₂-Zustand wurden bei der Photolyse von MeSNO im S₁-Zustand (548 nm und 560 nm) NO(²Π_Ω)-Fragmente mit hoher Rotationsenergie und verschwindender Schwingungsenergie nachgewiesen. Das Maximum in der Besetzung der Rotationszustände wurde bei $j'' \approx 25.5$ gefunden. Das Verhältnis ²Π_{1/2} : ²Π_{3/2} wurde zu 1.2 : 1 bestimmt. Wie bei der Photolyse im S₂-Zustand wird ein schneller Bindungsbruch postuliert, der auf einer entlang der Bindungskordinate repulsiven Potentialfläche erfolgt [197]. Für die NO-Fragmente aus der Photolyse von MeSNO wurde nach Anregung in den S₁- und S₂-Zustand eine ausgeprägte $\vec{E}-\vec{\mu}-\vec{j}$ -Korrelation (Alignment) nachgewiesen. Erfolgt die Photolyse im S₁-Zustand (560 nm), wird ein stark positiver Alignmentparameter von $A_0^{(2)} = 0.75$ gemessen [197]. Die Photolyse im

S_2 -Zustand (355 nm) führt hingegen zu einem stark negativen Alignmentparameter von $A_0^{(2)} = -0.36$ [196]. In beiden Fällen ist das hohe Alignment konsistent mit den postulierten schnellen Zerfallsprozessen.

8.2 Synthese und Reinigung von *t*-Butylthionitrit

Die Synthese von *t*-BuSNO (C_4H_9SNO) wird, in Anlehnung an die Vorschriften in [198,199], in einer evakuierten Glasapparatur [200] bei tiefen Temperaturen ausgeführt. Abbildung 8.3 zeigt den schematischen Aufbau.

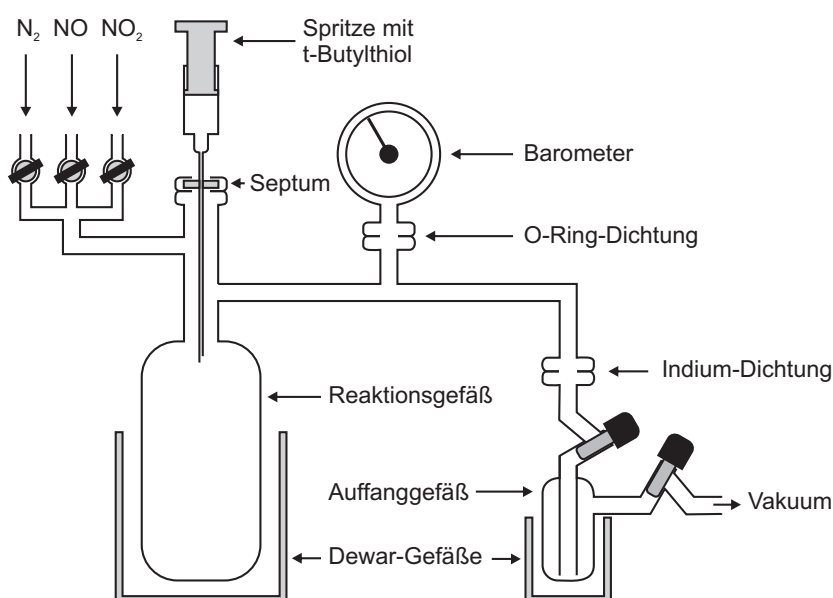


Abb. 8.3: Syntheseapparatur zur Darstellung von *t*-Butylthionitrit aus *t*-Butylthiol und Distickstofftrioxid.

Luftsauerstoff, dessen Oxidationskraft zu unerwünschten und äußerst heftigen Nebenreaktionen führt, ist aus der Apparatur zu entfernen. Hierzu wird vor der Reaktionsdurchführung mehrmals mit Inertgas (N_2) gespült. Nach Evakuierung der Apparatur wird das Reaktionsgefäß ($V = 1.4\text{ L}$) mit je 400 mbar (23 mMol) Stickstoffmonoxid (Linde, 99.5 %) und Stickstoffdioxid (Aldrich, 99.5 %) befüllt. Der aktuelle Druck wird über das angeschlossene Barometer verfolgt. Durch Abkühlen auf Flüssigstickstofftemperatur bildet sich festes, tiefblaues Distickstofftrioxid



Mit Hilfe einer Spritze werden langsam 3.32 ml (46 mMol) *t*-Butylthiol (*t*-BuSH) durch ein Septum zugegeben. Beim langsamen Auftauen der Reaktionsmischung reagiert das Thiol mit dem Distickstofftrioxid zu dunkelrotem Thionitrit und Wasser



Um einen möglichst vollständigen Umsatz zu erreichen, wird die Mischung solange abgekühlt und aufgetaut, bis in der Apparatur keine braunen Nitrosegase mehr erkennbar sind. Um das entstandene Wasser und nicht umgesetztes Thiol abzutrennen, wird das Auffanggefäß mit flüssigem Stickstoff gekühlt und das Produkt mehrmals unter Vakuum destilliert. Die Ausbeute dieser Reaktion beträgt mehr als 90 %. Das erhaltene Thionitrit ist thermisch und photochemisch instabil und wird deshalb im Gefrierschrank bei -25°C aufbewahrt. So gelagert kann es mindestens zwei Jahre verwendet werden.

8.3 Durchführung der Experimente

Im Gegensatz zur Photolyse von NO_2 wurden die Experimente am *t*-BuSNO mit zwei Lasern, dem Photolyselaser und dem Ionisationslaser (Nachweislaser), durchgeführt. Alle wesentlichen Informationen bezüglich beider Laser wie Aufbau, Polarisierung oder Strahlengang sind in Abschnitt 4.5 angegeben. Mit Hilfe des Photolyselasers erfolgte die ($\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_2$)-Anregung bei 360 nm (Laserfarbstoff: DMQ) und die ($\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$)-Anregung zwischen 520 nm und 620 nm (Laserfarbstoffe: Coumarin 153, Rhodamin 6G oder Rhodamin B). Der Nachweis der NO-Fragmente erfolgte mit Hilfe des zweiten Lasers mit Wellenlängen zwischen 220 nm und 227 nm zustandsselektiv mittels 1+1 REMPI über den $A^2\Sigma^+$ -Zwischenzustand. In diesem Wellenlängenbereich werden die $\text{NO}(^2\Pi_\Omega)$ -Fragmente in den ersten beiden Schwingungszuständen über den (0,0)- und (1,1)-Schwingungsübergang ionisiert. Wie anhand des UV-Absorptionsspektrums in Abb. 8.2 zu sehen, erfolgt in diesem Wellenlängenbereich aber auch die Anregung in den dissoziativen S_3 -Zustand von *t*-BuSNO. Da hierfür der Absorptionsquerschnitt ($\approx 200 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$) um etwa das dreißigfache größer ist als der des zweiten Ionisationsschritts der NO-Fragmente ($\approx 7 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$), wurden bei den Messungen auch immer NO-Fragmente

aus der Photolyse im S_3 -Zustand nachgewiesen. Wie in Abschnitt 4.8 beschrieben, wurde daher mit zwei Aufnahmesequenzen gemessen. In der ersten Sequenz wurde mit beiden Lasern gemessen, in der zweiten nur mit dem Ionisationslaser. Der Wechsel zwischen beiden Sequenzen erfolgte nach jedem Bildauslesen. Damit wurde erreicht, dass die Daten zu beiden Sequenzen möglichst ohne Zeitverzögerung aufgezeichnet und systematische Fehlerquellen, wie z.B. durch eine Abnahme der Laserintensität verursacht, vermieden wurden.

Die Intensitäten beider Laser wurden so eingestellt, dass am Maximum eines REMPI-Übergangs im Mittel 50 Ionen pro Laserschuss am Detektor aufgezeichnet wurden. Diese im Vergleich zu den NO_2 -Messungen fünfmal höhere Ionendichte war nötig, da die gemessenen Verteilungsfunktionen aufgrund der zusätzlichen inneren Freiheitsgrade des molekularen Gegenfragments (t -BuS) wesentlich breiter auftreten als bei der Photolyse von NO_2 . Zudem waren, abhängig vom rovibronischen Zustand der nachgewiesenen NO-Fragmente, bis zu 50 % des Signals auf die NO-Fragmente aus der Photolyse des S_3 -Zustands zurückzuführen. Um die Auswirkungen der hohen Ionendichte auf die gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen der NO-Fragmente aus der Photolyse von t -BuSNO zu ermitteln, wurden jeweils zwei Ion-Images aus der Photolyse im S_1 - und S_2 -Zustand aufgezeichnet, das erste mit einer Ionendichte von 5 Ionen/Laserpuls und das zweite mit einer Ionendichte von 50 Ionen/Laserpuls. Beide Bilder sind jeweils deckungsgleich, d.h. der zusätzliche Geschwindigkeitsanteil der Teilchen, verursacht durch die Coulombabstoßung der Ionen, ist zu vernachlässigen. Die Pulsenergie des Photolyselasers betrug bei der Anregung in den S_1 -Zustand etwa 5 mJ und bei der Anregung in den S_2 -Zustand etwa 1 mJ. Die Sättigung des Photolyseprozesses muss vermieden werden, da diese die Anisotropie der Photolyse verfälscht, siehe Abschnitt 3.2. Die Photolysewahrscheinlichkeit skaliert linear mit der Laserintensität (Ein-Photonen-Anregung). Dies wurde in regelmäßigen Abständen bei verschiedenen rovibronischen Übergängen überprüft.

Die Messungen wurden mit einer Zeitdifferenz zwischen Photolysepuls und Ionisationspuls von mindestens 20 ns durchgeführt. Diese Zeitdifferenz ist wichtig, da sie einen Beitrag des Photolyselasers am Ionisationsprozess verhindert. Beispielsweise wurde bei den Messungen zu dieser Arbeit die Möglichkeit eines $1+1'+1'$ REMPI-Prozesses bei

der Photolyse im S_1 -Zustand von t -BuSNO beobachtet. Hier regt der Ionisationslaser ($\approx 44400 \text{ cm}^{-1}$, $\approx 100 \mu\text{J}/\text{Puls}$) die $\text{NO}(^2\Pi_\Omega)$ -Fragmente zustandsselektiv in den $^2\Sigma^+$ -Zustand an. Von diesem Zustand ausgehend erfolgt eine weitere zustandsselektive Anregung durch den wesentlich intensiveren Photolyselaser ($\approx 18000 \text{ cm}^{-1}$, $\approx 5 \text{ mJ}/\text{Puls}$) in weitere Zwischenzustände, von denen ausgehend die Ionisation erfolgt. Da NO bei Energien um 60000 cm^{-1} mehrere elektronische Zustände besitzt, können die zusätzlichen Zwischenzustände nicht eindeutig benannt werden. Die Ionisation über den $1+1'+1'$ REMPI-Prozesses erfolgt um Größenordnungen effektiver als die über den $1+1$ REMPI-Prozess des reinen Ionisationslasers. Da sich die Photolysefragmente mit der Geschwindigkeit v von ihrem Entstehungsort entfernen, darf die Zeitdifferenz zwischen Photolysepuls und Ionisationspuls nicht zu lange eingestellt werden. Andernfalls fliegen die Teilchen aus dem Nachweisbereich des Ionisationslasers und der Detektor weist nur den langsamen Teil der Fragmentverteilung nach. Für die Messungen der NO-Fragmente aus der Photolyse im S_1 -Zustand ($v \approx 1400 \text{ ms}^{-1}$) betrug die Zeitdifferenz im Mittel etwa 35 ns, wohingegen sie für die wesentlich schnelleren NO-Fragment aus der Photolyse im S_2 -Zustand ($v \approx 2400 \text{ ms}^{-1}$) auf 20 ns verringert wurde. Ein positiver Nebeneffekt der Zeitdifferenz ist, dass die Coulombabstoßung der Ionen verringert wird.

Als Pulsfrequenz wurden 10 Hz gewählt. Für jede Wellenlänge des Lasers wurde für beide Sequenzen das Signal von 10 Laserpulsen akkumuliert. Somit wurde die CCD-Kamera einmal pro Sekunde ausgelesen. Die Aufnahme der 3d-REMPI-Spektren erfolgte mit einer spektralen Schrittweite von 0.00105 nm . Der jeweilige spektrale Bereich wurde bis zu vier mal gemessen, d.h. pro Wellenlänge und Sequenz wurde das Signal von bis zu 40 Laserpulsen registriert. Die Aufnahme der partiellen Absorptionsquerschnitte des ($S_0 \rightarrow S_1$)-Übergangs in Form von Produktausbeutespektren erfolgte mit einer spektralen Schrittweite von 0.1 nm . Der jeweilig aufgezeichnete spektrale Bereich wurde bis zu acht mal gemessen, d.h. pro Wellenlänge und Sequenz wurde das Signal von bis zu 80 Laserpulsen registriert. Zur Aufnahme der konventionellen Ion-Images wurden für jede der zwei Sequenzen im Mittel 4000 Einzelbilder ausgelesen (2×40000 Laserschüsse).

Das flüssige t -BuSNO wurde in einem externen Probengefäß vorgelegt, vgl. Abb. 4.2 (b), und auf -5°C gekühlt. Das verwendete Expansionsgas bestand, wie bei den NO_2 -

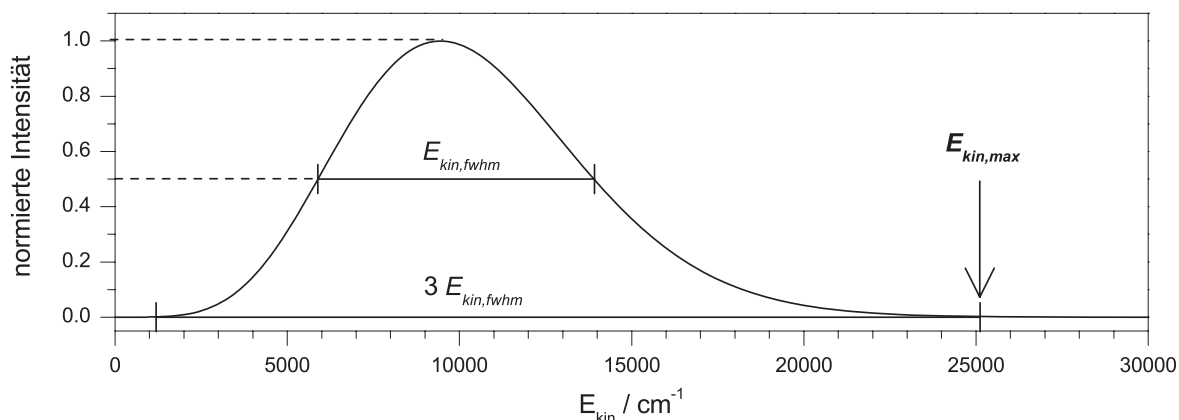


Abb. 8.4: Bestimmung der maximalen kinetischen Energie $E_{kin,max}$ zur Berechnung der Dissoziationsenergie $D_{0,max}$.

Messungen, aus einer Mischung von 30 % Helium und 70 % Neon. Der Expansionsdruck betrug 0.5 bar. Die Photolyse der Probenmoleküle erfolgte, wie in Abschnitt 6.1 beschrieben, innerhalb der steigenden Flanke des Molekularstrahls. Dies wurde mit Hilfe von 3d-Molekularstrahlprofilen regelmäßig überprüft. Zusätzlich wurde die Temperatur der Probe im Molekularstrahl mit Hilfe der in der Mischung ubiquitär vorhandenen, aus der thermischen Dissoziation von *t*-BuSNO stammenden, NO-Moleküle bestimmt bzw. kontrolliert. Hierzu wurden konventionelle REMPI-Spektren am Ursprung des (0,0)-Schwingungsübergangs des ${}^2\Pi_{1/2}$ -Zustands mit dem Ionisationslaser aufgezeichnet. Die Laserintensität wurde soweit verringert, dass fast keine NO-Fragmente aus der Photolyse von *t*-BuSNO im S_3 -Zustand mehr nachgewiesen wurden. Die Temperatur wurde aus der Besetzung der Rotationszustände bestimmt und betrug im Mittel 12 K.

8.4 Dissoziationsenergie

Mit Hilfe der Geschwindigkeitsverteilung der Photolysefragmente aus den Velocity-Map Ion-Images oder 3d-REMPI-Spektren ist es möglich eine Obergrenze für die Dissoziationsenergie $D_{0,max}$ anzugeben. Hierzu wird aus der Geschwindigkeitsverteilung der zustandsselektiv nachgewiesenen Fragmente die Verteilung der kinetischen Energie errechnet. Da diese die Besetzungsverteilung der inneren Freiheitsgrade des Gegenfragments

widerspiegelt, kann aus der maximalen kinetische Energie $E_{kin,max}$ über

$$D_{0,max} = E_{ph} - E_{kin,max} - E_{int,A} \quad (8.3)$$

ein Größtwert für die Dissoziationsenergie berechnet werden. E_{ph} bezeichnet dabei die Energie des Photolyselasers und $E_{int,A}$ die innere Energie des nachgewiesenen Fragments. Werden bei der Photolyse die unteren Rotationsfreiheitsgrade des Schwingungsgrundzustandes im elektronischen Grundzustand des Gegenfragmente besetzt, sind $D_{0,max}$ und D_0 identisch. Wie in Abb. 8.4 anhand einer simulierten Verteilungsfunktion zu sehen, wird in dieser Arbeit $E_{kin,max}$ über die dreifachen Halbwertsbreite der Verteilungsfunktion definiert.

Abbildung 8.5 zeigt zwei Velocity-Map Ion-Images von NO-Fragmenten aus der Photolyse von *t*-BuSNO im S_2 -Zustand (360 nm, links) und im S_1 -Zustand (590 nm, rechts). Darunter abgebildet sind die aus den Velocity-Map Ion-Images errechneten Verteilungsfunktionen der kinetischen Energie. Die schwarzen Punkte zeigen die Verteilungsfunktion, welche nach Abel-Inversion mit der Matrix-Methode erhalten wird. Die gaußförmige Verteilungsfunktion aus dem direkten Fit an das Velocity-Map Ion-Image ist durch die schwarze Kurve gegeben. Die Dissoziationsenergie $D_{0,max}$ wird im Folgenden aus der Verteilungsfunktion des direkten Fits bestimmt. Das Ion-Image aus der Photolyse im S_2 -Zustand zeigt $\text{NO}(^2\Pi_{1/2}, v''=0, j''=46.5)$ -Fragmente mit einer inneren Energie von $E_{int}(\text{NO}) = 3644 \text{ cm}^{-1}$. Die maximale kinetische Energie $E_{kin,max}$ wird anhand der Verteilung der kinetischen Energie zu 14060 cm^{-1} bestimmt. Damit ergibt sich die maximale Dissoziationsenergie zu 10073 cm^{-1} . Das Ion-Image aus der Photolyse im S_1 -Zustand zeigt $\text{NO}(^2\Pi_{1/2}, v''=0, j''=19.5)$ -Fragmente mit einer inneren Energie von $E_{int}(\text{NO}) = 608 \text{ cm}^{-1}$. Die maximale kinetische Energie ergibt sich zu $E_{kin,max} = 6365 \text{ cm}^{-1}$. Daraus errechnet sich eine maximale Dissoziationsenergie von $D_{0,max} = 9976 \text{ cm}^{-1}$.

Im Folgenden wird eine Dissoziationsenergie von $D_0 = 10000 \text{ cm}^{-1}$ angenommen. Dieser Wert stimmt mit den in der Literatur angegebenen Werten zwischen 9613 cm^{-1} und 11118 cm^{-1} [188–190, 195] gut überein.

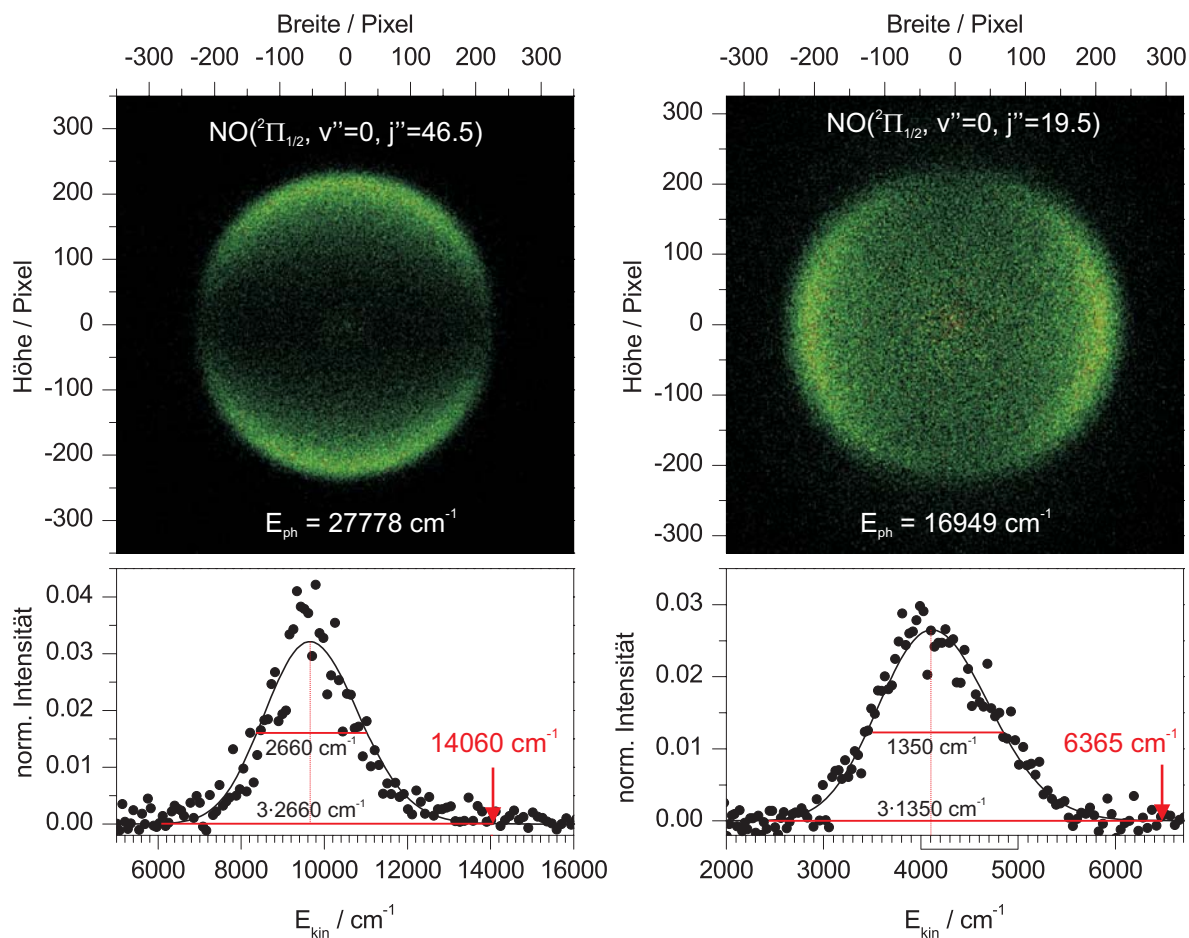


Abb. 8.5: Bestimmung der Dissoziationsenergie $D_{0,max}$ von t -BuSNO aus der Verteilung der kinetischen Energie E_{kin} . Links oben: Velocity-Map Ion-Image von $\text{NO}(^2\Pi_{1/2}, v''=0, j''=46.5)$ -Fragmenten aus der Photolyse bei 360 nm (27778 cm^{-1}). Rechts oben: Velocity-Map Ion-Image von $\text{NO}(^2\Pi_{1/2}, v''=0, j''=19.5)$ -Fragmenten aus der Photolyse bei 590 nm (16949 cm^{-1}). Die Intensitätsfarbskala reicht in beiden Ion-Images von Schwarz (niedrig) über Grün und Gelb nach Rot (hoch). Unter den Ion-Images ist jeweils die Verteilungen der kinetischen Energie aufgezeichnet.

8.5 Photolyse im S_1 -Zustand

8.5.1 UV-Spektrum und 3d-Produktausbeutespektren

UV-Spektrum Abbildung 8.6 zeigt das UV-Absorptionsspektrum des ($S_0 \rightarrow S_1$)-Übergangs von t -BuSNO in der Gasphase aus Abbildung 8.2. Der langwellige Ausläufer des ($S_0 \rightarrow S_2$)-Übergangs wurde abgezogen. Die rote Kurve zeigt einen Fit von neun

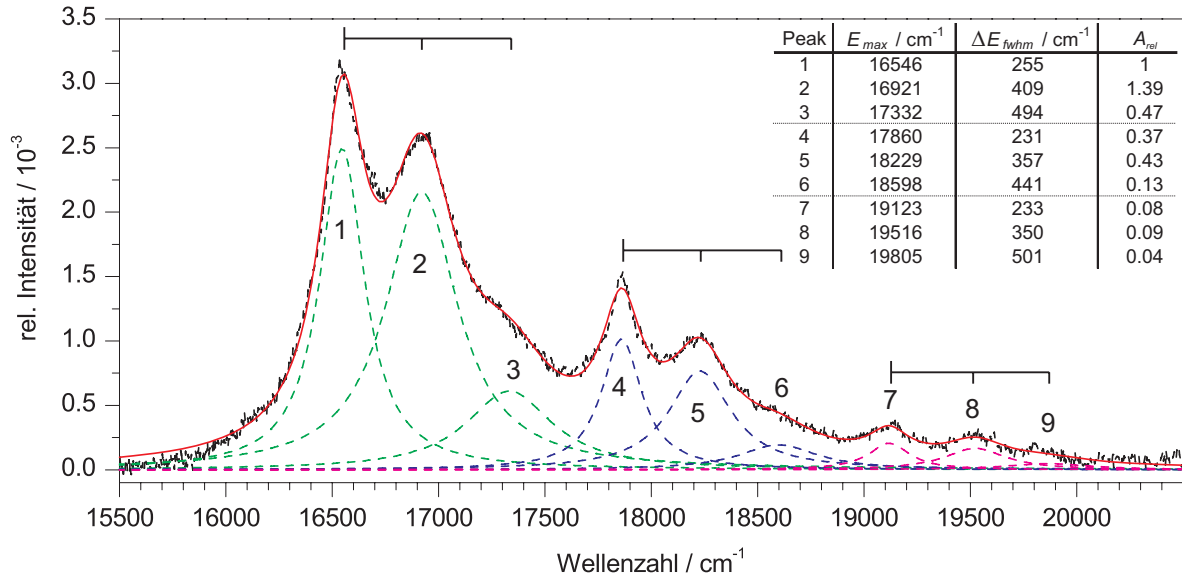


Abb. 8.6: Schwarze Kurve: UV-Absorptionsspektrum des $S_0 \rightarrow S_1$ -Übergangs von *t*-Butylthionitrit aus Abb. 8.2. Der langewellige Ausläufer des $S_0 \rightarrow S_2$ -Übergangs wurde abgezogen. Rote Kurve: Einhüllende der neun mit unterbrochenen Linien dargestellten Lorentz-Kurven. Tabelle: Maxima (E_{max}), Halbwertsbreiten (ΔE_{fwhm}) und relative Flächen (A_{rel}) der neun Lorentz-Kurven.

überlagerten Lorentz-Kurven, deren Maxima (E_{max}), Halbwertsbreiten (ΔE_{fwhm}) und relativen Flächen (A_{rel}) tabellarisch im Graphen angegeben sind. Im Folgenden werden die Übergänge im Spektrum entsprechend ihrer Nummerierung im Graphen bezeichnet. Die als Ordinate angegebene relative Intensität bezieht sich auf die auf eine relative Fläche von $A_{rel} = 1$ normierte Lorentz-Funktion 1. Das Spektrum beginnt bei etwa 15500 cm^{-1} (645 nm) mit einer Gruppe von drei aufeinander folgenden Übergängen bei $E_{max} = 16546 \text{ cm}^{-1}$ (605 nm), 16921 cm^{-1} (591 nm) und 17332 cm^{-1} (577 nm). Diese drei Übergänge nehmen zusammen 71.5% der Gesamtfläche unter dem Spektrum ein. Innerhalb des Tripels nimmt die Halbwertsbreite ΔE_{fwhm} von 255 cm^{-1} über 409 cm^{-1} auf 494 cm^{-1} zu. Das Verhältnis der Flächen unter den drei Übergängen beträgt $A_1 : A_2 : A_3 = 1 : 1.39 : 0.47$. Ab etwa 17600 cm^{-1} folgt ein zweites Tripel mit den Übergängen bei $E_{max} = 17860 \text{ cm}^{-1}$ (560 nm), 18229 cm^{-1} (549 nm) und 18598 cm^{-1} (538 nm). Dieses Tripel ist dem ersten Tripel sehr ähnlich, aber mit einem Anteil von 23.25% an der Gesamtfläche weniger intensiv. Ebenso wie bei den ersten drei Übergängen nimmt die Halbwertsbreite kontinuierlich zu, von 231 cm^{-1} über

357 cm^{-1} auf 441 cm^{-1} . Das Verhältnis der Flächen unter den drei Übergängen beträgt $A_4 : A_5 : A_6 = 1 : 1.2 : 0.35$. Ab etwa 18900 cm^{-1} ist ein drittes Tripel mit den Übergängen bei $E_{max}=19123\text{ cm}^{-1}$ (523 nm), 19517 cm^{-1} (512 nm) und 19805 cm^{-1} (505 nm) zu erkennen. Diese drei Übergänge erscheinen mit einem Anteil von 5.25% an der Gesamtfläche am schwächsten. Die Halbwertsbreiten nehmen, ebenso wie bei den ersten beiden Tripel, kontinuierlich zu, von 233 cm^{-1} über 350 cm^{-1} auf 501 cm^{-1} . Das Verhältnis der Flächen unter den drei Übergängen beträgt $A_7 : A_8 : A_9 = 1 : 1.13 : 0.5$.

3d-Produktausbeutespektren Mit der Aufnahme von 3d-Produktausbeutespektren können partielle Absorptionsquerschnitte mit Hilfe des Ion-Imaging Aufbaus aufgezeichnet werden. Hierzu wird der Ionisationslaser resonant mit dem Maximum eines rovibronischen Übergangs der NO-Fragmente eingestellt und die Photolysewellenlänge kontinuierlich verändert. Ebenso wie bei den 3d-REMPI-Spektren erfolgt die Aufnahme in Form eines R - λ -Maps $I(R, \lambda)$ oder α - λ -Maps $I(\alpha, \lambda)$. Im Unterschied zu den 3d-REMPI-Spektren bezeichnet λ die Wellenlänge des Photolyselasers. Die NO-Fragmente aus der Photolyse im S_1 -Zustand entstehen in anderen rovibronischen Zuständen als die NO-Fragmente aus der Photolyse im S_2 -Zustand. Im Unterschied zum UV-Spektrum zeigen die partiellen Absorptionsquerschnitte daher im Produktausbeutespektrum die reine ($S_0 \rightarrow S_1$)-Bande, der rote Ausläufer der ($S_0 \rightarrow S_2$)-Bande wird nicht registriert.

Abbildung 8.7 zeigt die geschwindigkeitsaufgelösten Produktausbeutespektren $I(R, \lambda)$ der $\text{NO}(^2\Pi_{1/2}, v''=0, j''=19.5)$ -Fragmente (a) und $\text{NO}(^2\Pi_{1/2}, v''=1, j''=19.5)$ -Fragmente (b) aus der Photolyse von $t\text{-BuSNO}$. Die Spektren sind bezüglich der Intensität beider Laser normiert. Darunter abgebildet sind die konventionellen Produktausbeutespektren, welche sich durch Summation über alle Spalten aus $I(R, \lambda)$ ergeben. Zum Vergleich ist das in Abbildung 8.6 dargestellte UV-Spektrum eingezeichnet. Wird der Ionisationslaser auf einen rovibronischen Übergang der $\text{NO}(^2\Pi_{1/2})$ -Fragmente in $v''=1$ und $j''=19.5$ eingestellt, werden nur Signale unterhalb der Resonanz bei 560 nm registriert (siehe blaue Kurve). Im Unterschied dazu werden $\text{NO}(^2\Pi_{1/2})$ -Fragmente in $v''=0$ und $j''=19.5$ überwiegend oberhalb von 565 nm nachgewiesen (siehe rote Kurve). Wie weitere Produktausbeutespektren und 1+1 REMPI-Spektren zeigen, gilt generell:

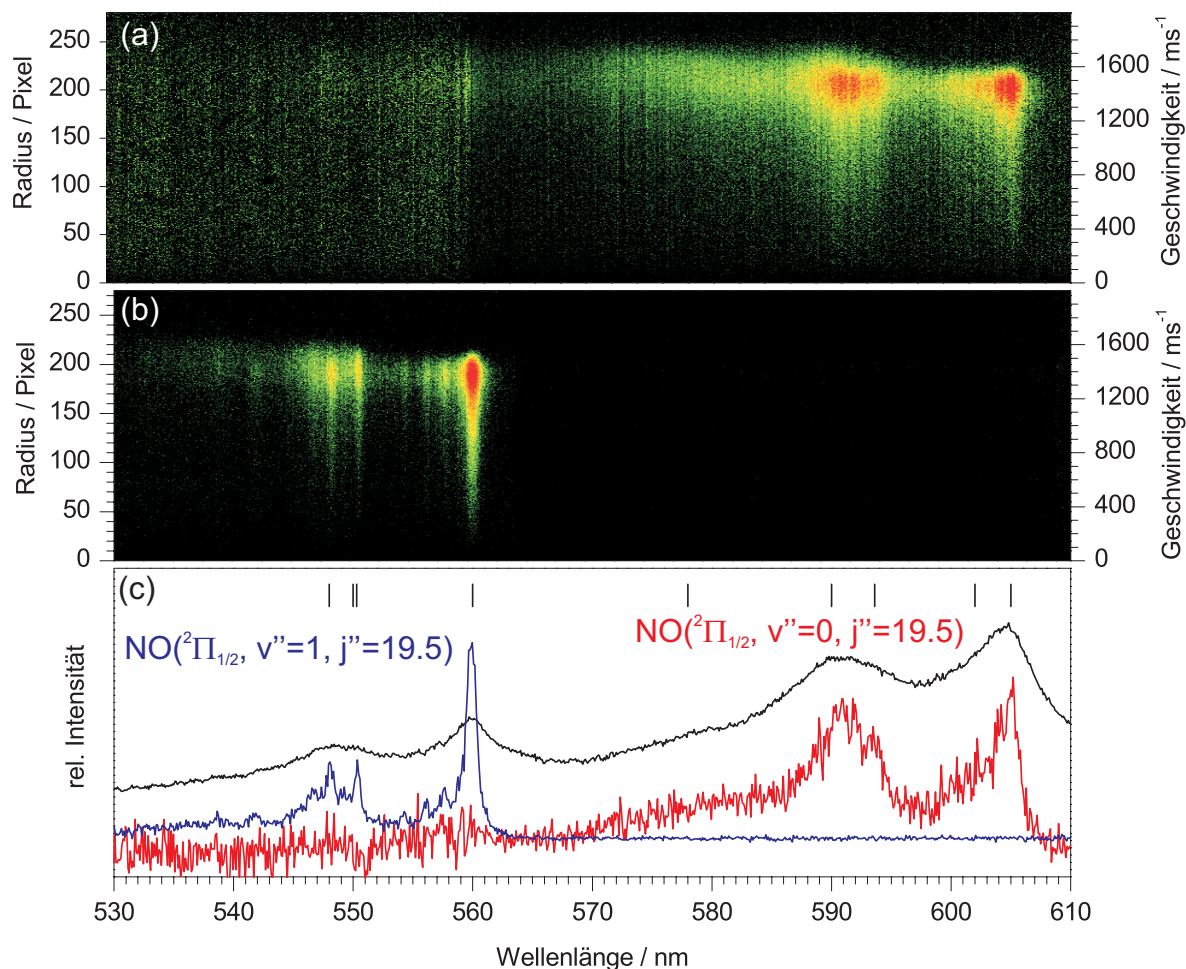


Abb. 8.7: Geschwindigkeitsaufgelöste Produktausbeutespektren der $\text{NO}(^2\Pi_{1/2}, v''=0, j''=19.5)$ -Fragmente (a) und $\text{NO}(^2\Pi_{1/2}, v''=1, j''=19.5)$ -Fragmente (b) aus der Photolyse von *t*-BuSNO. Die Intensitätsfarbskala reicht von Schwarz (niedrig) über Grün und Gelb nach Rot (hoch). (c) Durch Summation über alle Spalten aus den geschwindigkeitsaufgelösten Produktausbeutespektren erhaltene konventionelle Produktausbeutespektren. Die schwarze Kurve zeigt das UV-Absorptionsspektrum aus Abb. 8.6. Die vertikalen Striche geben die Photolysewellenlängen der neun aufgezeichneten 3d-REMPI-Spektren an.

Nach Anregung in das erste Absorptionstripel wird $\text{NO}(^2\Pi_{\Omega})$ überwiegend in $v''=0$ nachgewiesen (Übergänge 1, 2 und 3). $\text{NO}(^2\Pi_{\Omega})$ in $v''=1$ wird hingegen ausschließlich nach Anregung in das zweite Absorptionstripel beobachtet (Übergänge 4, 5 und 6). Das Signal zu Rausch-Verhältnis in den abgebildeten R - λ -Maps ist durch die Intensitätsschwankung des Photolyselasers limitiert. Während die Resonanzen des zweiten Absorptionstripels nahe am spektralen Maximum der Emission des Laserfarbstoffs

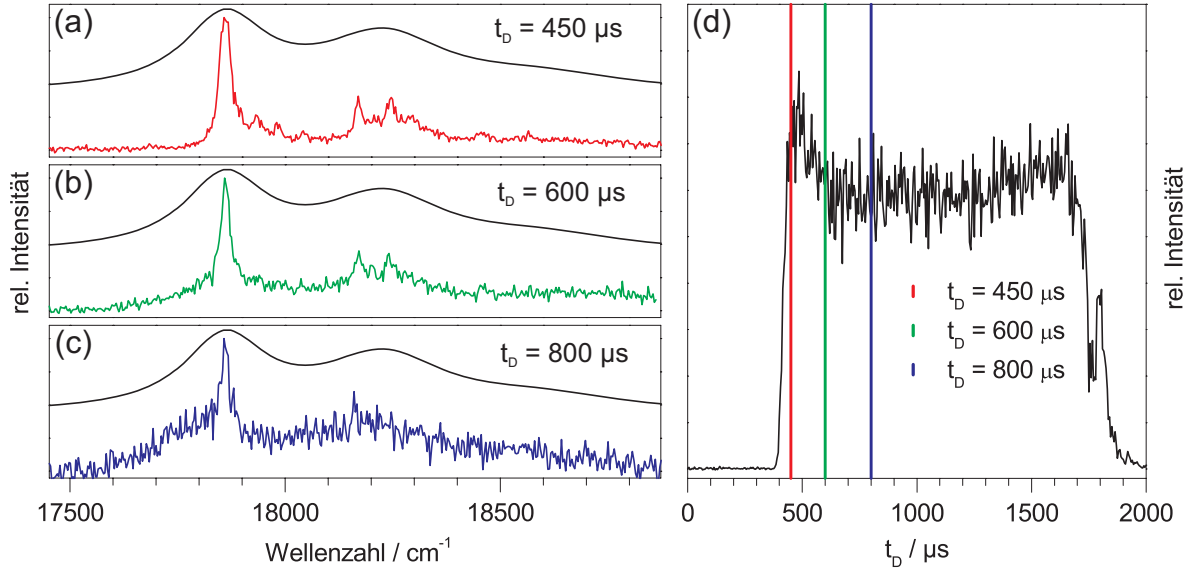


Abb. 8.8: (a), (b) und (c): Produktausbeutespektren der $\text{NO}(^2\Pi_{1/2}, v''=1, j''=19.5)$ -Fragmente welche bei den im Molekularstrahlprofil (d) markierten Zeitdifferenzen t_D zwischen Düsenpuls und Laserpuls aufgezeichnet wurden. Die schwarze Kurve in den Produktausbeutespektren zeigt das UV-Absorptionsspektrum.

(Coumarin 153) liegen, befinden sich die Resonanzen des ersten Absorptionstripels an dessen rotem Ende. Daher wird in den Produktausbeutespektren für das zweite Absorptionstripel ein wesentlich besseres Signal zu Rausch-Verhältnis erreicht als für das erste Absorptionstripel. Die Produktausbeutespektren zeigen eine zusätzliche Feinstruktur innerhalb der Absorptionstripel im UV-Spektrum. Wie in Abbildung 8.8 anhand der Produktausbeutespektren der $\text{NO}(^2\Pi_{1/2}, v''=1, j''=19.5)$ -Fragmente gezeigt, wird die zusätzliche Aufspaltung nur innerhalb der ansteigenden Flanke des Düsenpulses erreicht, d.h. dem kältesten Bereich des Molekularstrahls, vgl. Abschnitt 6.1. Wird der Laserpuls in Richtung des Zentrums verschoben, geht die Auflösung wieder verloren und es werden letztlich in ihrer Breite dem UV-Absorptionsspektrum entsprechende Übergänge gemessen.

Abbildung 8.9 zeigt das 1d-Produktausbeutespektrum der $\text{NO}(^2\Pi_{1/2}, v''=1, j''=19.5)$ -Fragmente aus Abb. 8.7. Die rote Kurve zeigt einen Fit von dreizehn überlagerten Lorentz-Kurven, deren Maxima (E_{max}), Halbwertsbreiten (ΔE_{fwhm}) und relative Flächen (A_{rel}) tabellarisch im Graphen angegeben sind. Die Resonanzen sind entsprechend

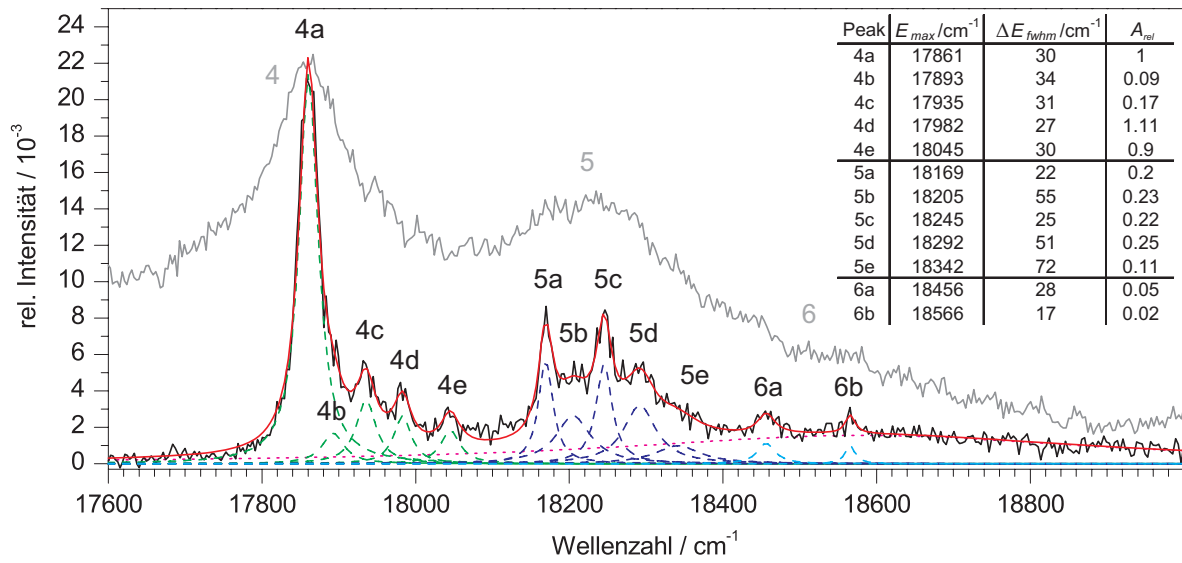


Abb. 8.9: Schwarze Kurve: Eindimensionales Produktausbeutespektrum der $\text{NO}(^2\Pi_{1/2}, v''=1, j''=19.5)$ -Fragmente aus Abb. 8.7. Rote Kurve: Einhüllende der dreizehn mit unterbrochenen Linien dargestellten Lorentz-Kurven. Graue Kurve: Kurvenverlauf des UV-Absorptionsspektrums. Tabelle: Maxima (E_{max}), Halbwertsbreiten (ΔE_{fwhm}) und relative Flächen (A_{rel}) der Lorentz-Funktionen.

ihrer Zuordnung im UV-Spektrum aus Abb. 8.6 alphabetisch durchnummeriert. Die als Ordinate angegebene relative Intensität bezieht sich auf die auf eine relative Fläche von $A_{rel} = 1$ normierte Lorentz-Funktion 4a. Der im UV-Spektrum mit 4 bezeichnete Übergang spaltet in fünf Resonanzen mit Maxima bei 17861 cm^{-1} , 17893 cm^{-1} , 17935 cm^{-1} , 17982 cm^{-1} und 18045 cm^{-1} auf, wobei die erste am weitaus intensivsten erscheint. Die Halbwertsbreiten der fünf Übergänge sind vergleichbar und betragen etwa 30 cm^{-1} . Der Übergang 5 spaltet im Produktausbeutespektrum ebenfalls in fünf Resonanzen mit Maxima bei 18169 cm^{-1} , 18205 cm^{-1} , 18245 cm^{-1} , 18292 cm^{-1} und 18342 cm^{-1} auf. Dabei zeigen die erste und dritte sowie die zweite, vierte und fünfte Resonanz vergleichbare Halbwertsbreiten von etwa 25 cm^{-1} bzw. 50 cm^{-1} . Als letztes spaltet der Übergang 6 in zwei Resonanzen mit Halbwertsbreiten von etwa 22 cm^{-1} auf. Die Maxima liegen bei 18456 cm^{-1} und 18566 cm^{-1} .

Abbildung 8.10 zeigt vier Ausschnitte der geschwindigkeitsaufgelösten Produktausbeutespektren aus Abbildung 8.7. Diese entsprechen den Übergängen 1, 2, 4 und 5 im UV-Spektrum (von oben nach unten). Die beiden oberen Ausschnitte zeigen

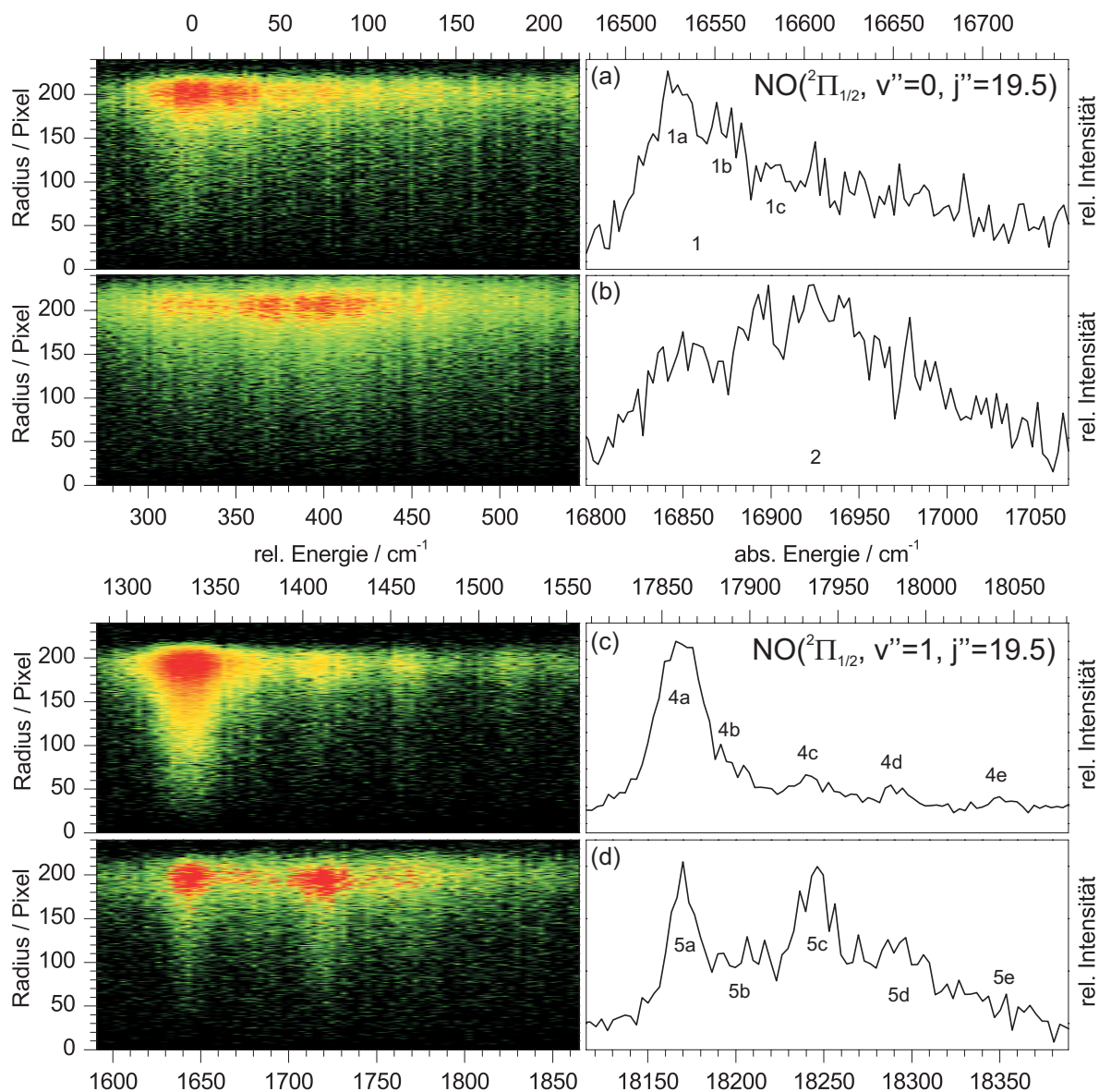


Abb. 8.10: Links: Vergrößerte Ausschnitte aus den geschwindigkeitsaufgelösten Produktausbeutespektren aus Abbildung 8.7. Die Intensitätsfarbskala reicht von Schwarz (niedrig) über Grün und Gelb nach Rot (hoch). Rechts: Durch Summation über alle Spalten der geschwindigkeitsaufgelösten Produktausbeutespektren erhaltene 1d-Produktausbeutespektren.

$\text{NO}(^2\Pi_{1/2}, v''=0, j''=19.5)$ und die beiden unteren $\text{NO}(^2\Pi_{1/2}, v''=1, j''=19.5)$. Die angegebene Abszissenachse zeigt die relative Energie bezogen auf das Maximum des energetisch niedrigsten Übergangs des $\text{NO}(^2\Pi_{1/2}, v''=0, j''=19.5)$ -Kanals bei 16528 cm^{-1} (elektronischer Ursprung des $(S_0 \rightarrow S_1)$ -Übergangs). Jeweils rechts neben dem geschwindigkeitsaufgelösten Produktausbeutespektrum ist das zugehörige 1d-Produktausbeute-

spektrum abgebildet. Hier zeigt die horizontale Achse die absolute Anregungsenergie des Photolyselasers. In den Spektren angegeben sind die Bezeichnungen der Resonanzen entsprechend dem UV-Absorptionsspektrum in Abbildung 8.6 und dem Produktausbeutespektrum in Abbildung 8.9. Im Unterschied zu den 1d-Produktausbeutespektren, in welchen aufgrund des Signal zu Rausch-Verhältnisses die Aufspaltung der Resonanzen im UV-Spektrum nur ansatzweise erkennbar sind, kann die Struktur im R - λ -Map sehr viel besser identifiziert werden. Der im UV-Spektrum mit 4 bezeichnete Übergang kann im 1d-Produktausbeutespektrum des $\text{NO}(^2\Pi_{1/2}, v''=1, j''=19.5)$ -Kanals durch fünf Lorentz-Kurven beschrieben werden, vgl. Abb. 8.9. Jedoch ist die mit 4b bezeichnete Schulter der sehr intensiven Resonanz 4a nur sehr schwer erkennbar. Erst im R - λ -Maps kann sie eindeutig identifiziert werden. Der Übergang 5 spaltet, wie in Abbildung 8.9 behauptet, in 5 Resonanzen auf. Ebenso könnte die Aufspaltung aber auch als eine breite Resonanz, auf welcher zwei schmale Resonanzen sitzen, interpretiert werden. Erst im R - λ -Map wird die anfängliche Behauptung deutlich. Betrachtet man hier das R - λ -Map genauer, könnten die mit 5b, 5d und 5e bezeichneten Resonanzen, welche in etwa die doppelte Halbwertsbreite der Nachbarresonanzen 5a und 5c aufweisen, ihrerseits auch aus zwei Resonanzen mit halber Halbwertsbreite bestehen. Anhand des 3d-Produktausbeutespektrums des $\text{NO}(^2\Pi_{1/2}, v''=0, j''=19.5)$ -Kanals wird auch die Feinstruktur unter den mit 1 und 2 bezeichneten Übergängen im UV-Spektrum sichtbar. Deutlich zu erkennen sind hierbei drei Resonanzen des Übergangs 1 mit Maxima bei etwa 16528 cm^{-1} (1a), 16560 cm^{-1} (1b) und 16580 cm^{-1} (1c). Die fünf Resonanzen des Übergangs 4 zeigen einen ansteigenden Energieunterschied von etwa 30 cm^{-1} (4a-4b), 40 cm^{-1} (4b-4c), 50 cm^{-1} (5c-4d) und 60 cm^{-1} (4d-4e). Ähnliche Energieunterschiede sind ebenfalls innerhalb der Resonanzen 5a bis 5e zu finden, s. Abb. 8.10 (d). Der Energieunterschied des intensiven Übergangs 4a zu den jeweils ersten Übergängen innerhalb des $\text{NO}(^2\Pi_{1/2}, v''=1, j''=19.5)$ -Tripels beträgt 308 cm^{-1} (5a) und 595 cm^{-1} (6a), siehe auch Abb. 8.9. Trotz des schlechteren Signal zu Rausch-Verhältnisses sind auch innerhalb der Übergänge im $\text{NO}(^2\Pi_{1/2}, v''=0, j''=19.5)$ -Kanal vergleichbare Energieunterschiede in den Resonanzen erkennbar.

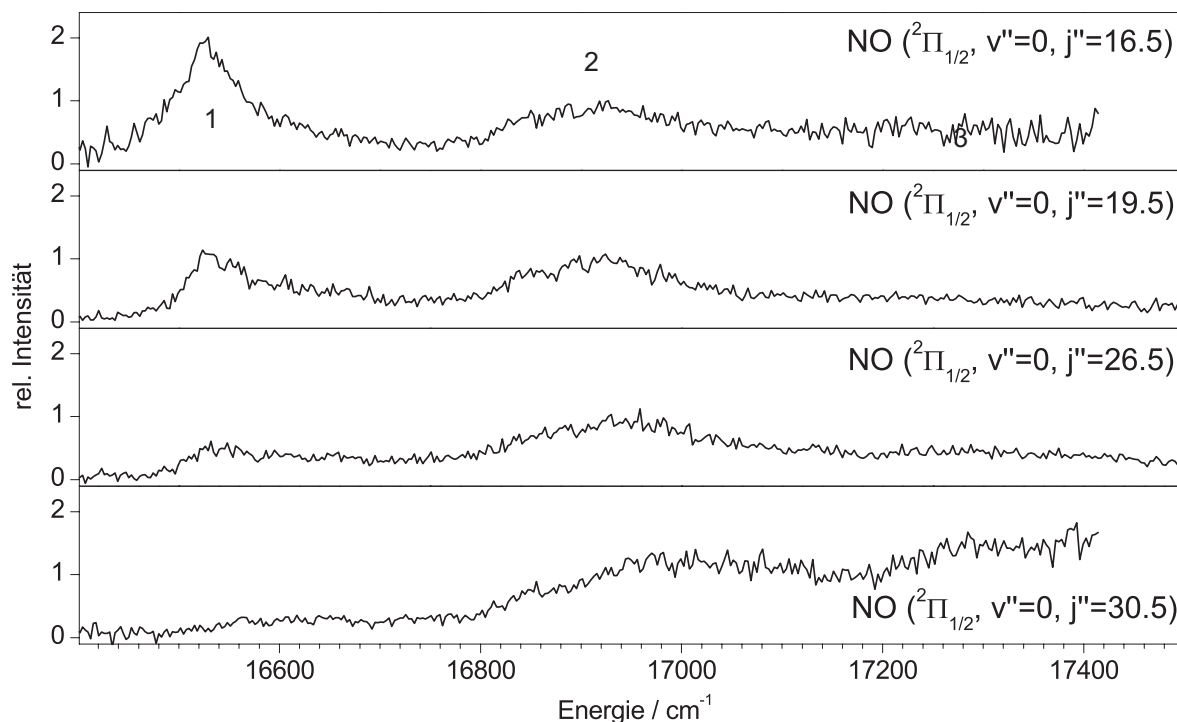


Abb. 8.11: 1d-Produktausbeutespektren von NO-Fragmenten in verschiedenen Rotationszuständen des Schwingungsgrundzustandes.

Die Abbildungen 8.11 und 8.12 zeigen die 1d-Produktausbeutespektren von NO-Fragmenten in verschiedenen Rotationszuständen des NO($v''=0$)- und NO($v''=1$)-Kanals. Anhand der Spektren wird deutlich, dass sich in beiden Kanälen die partiellen Absorptionsquerschnitte mit zunehmender Rotationsenergie der NO-Fragmente stark ändern. Dies bedeutet, dass die Anregung der Übergänge im jeweiligen Absorptionstripel der ($S_0 \rightarrow S_1$)-Bande von *t*-BuSNO zu unterschiedlichen Besetzungsverteilungen der Rotationszustände der NO-Fragmente führt. In beiden Schwingungszuständen von NO nimmt mit zunehmender Rotationsenergie die Intensität unter den ersten beiden Übergängen (1, 2 und 4, 5) verglichen mit der des dritten Übergangs (3 und 6) ab, wobei die des ersten Übergangs wesentlich stärker abnimmt als die des zweiten Übergangs. Innerhalb der Übergänge 1 und 4 ist von der starken Intensitätsabnahme jeweils die erste Resonanz (1a und 4a) überproportional betroffen. D.h. nach Anregung in die Resonanzen 1a und 4a werden prozentual weniger NO-Fragmente in hohen Rotationszuständen gebildet als nach Anregung aller anderen Resonanzen.

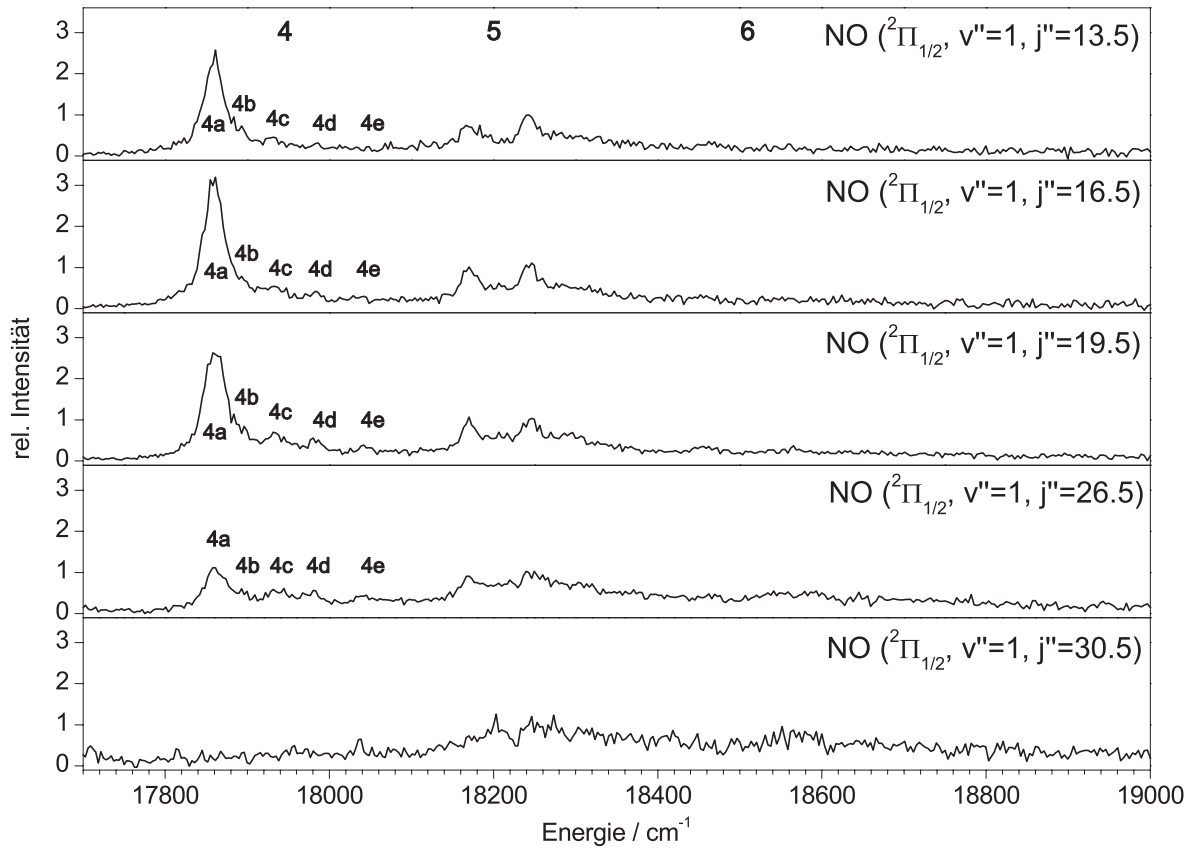


Abb. 8.12: 1d-Produktausbeutespektren von NO-Fragmenten in verschiedenen Rotationszuständen des ersten angeregten Schwingungszustandes.

Abbildung 8.13 zeigt die winkelaufgelösten Produktausbeutespektren zu den in Abb. 8.10 gezeigten Ausschnitten der geschwindigkeitsaufgelösten Produktausbeutespektren des $\text{NO}(^2\Pi_{1/2}, v''=0, j''=19.5)$ - und $\text{NO}(^2\Pi_{1/2}, v''=1, j''=19.5)$ -Kanals. Ebenso wie bei diesen ist in ihnen die Ähnlichkeit der spektralen Lage der Resonanzen innerhalb der vier Übergänge zu erkennen. Die deutlichen Maxima bei $\alpha=0^\circ$, 180° und 360° zeigen eine ausgeprägte Anisotropie der Geschwindigkeitsverteilung der Photo-lysefragmente mit stark negativem Anisotropieparameter. Für die Aufnahme der 3d-Produktausbeutespektren war der Ionisationslaser spektral resonant mit den Maxima der rovibronischen Übergänge. Aufgrund der Dopplerbreite der Übergänge wurde daher nicht die vollständige Fragmentverteilung detektiert, wodurch der aus den α - λ -Maps bestimmte Anisotropieparameter eine Obergrenze β_{max} angibt. Die spektrale Halbwertsbreite des Ionisationslasers ($\approx 0.2 \text{ cm}^{-1}$) liegt in der Größenordnung der Dopplerbreite

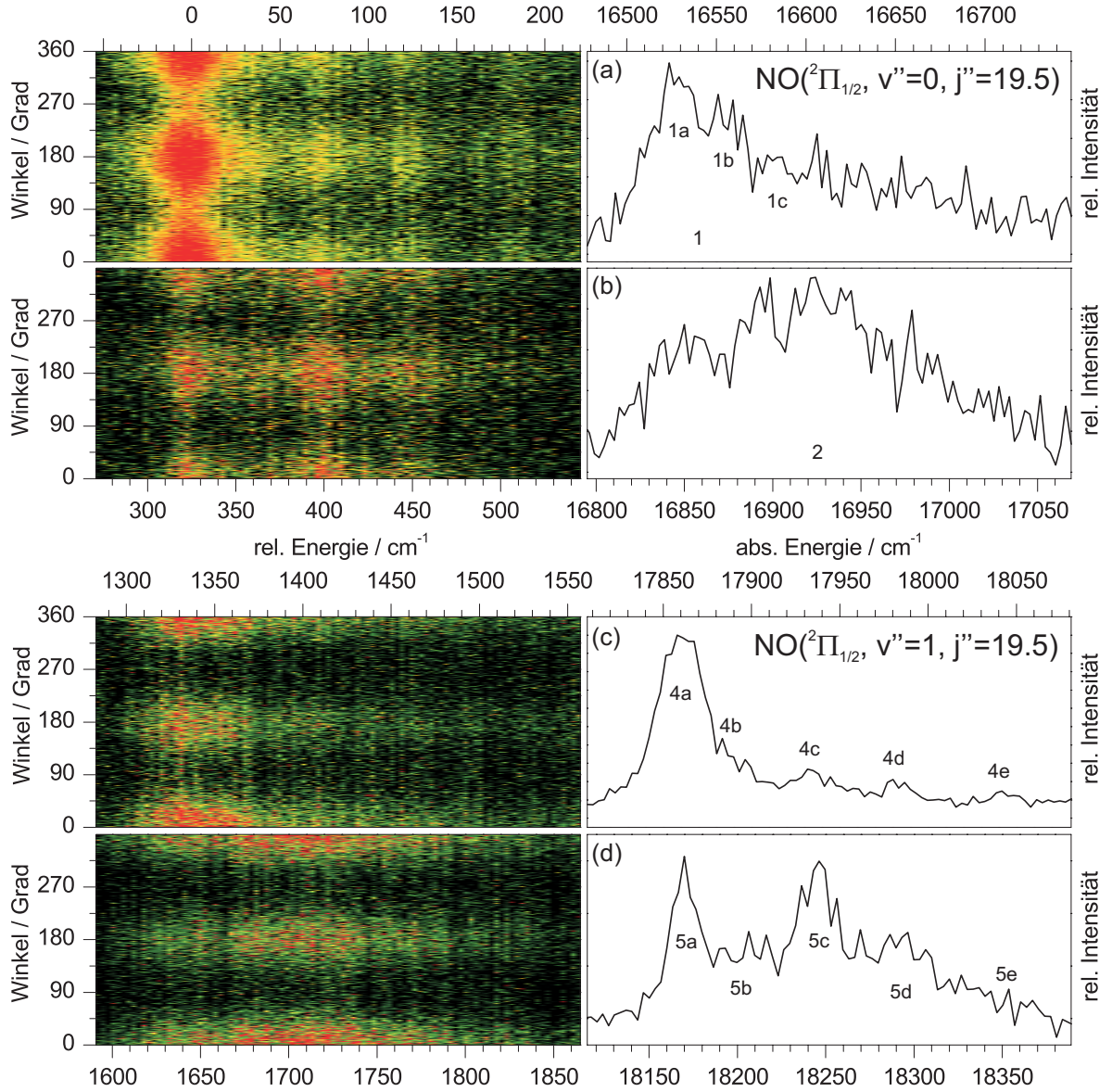


Abb. 8.13: Links: Winkelaufgelöste Produktausbeutespektren zu den in Abb. 8.10 gezeigten geschwindigkeitsaufgelösten Produktausbeutespektren. Die Intensitätsfarbskala reicht von Schwarz (niedrig) über Grün und Gelb nach Rot (hoch). Rechts: Durch Summation über alle Spalten erhaltene 1d-Produktausbeutespektren.

($\approx 0.4 \text{ cm}^{-1}$). Daher ist die Abweichung von β_{max} zum tatsächlichen Anisotropieparameter β klein. Der Mittelwert aus den in Abb. 8.13 gezeigten und allen weiteren gemessenen α - λ -Maps beträgt $\beta_{max} \approx -0.8$. Anhand der α - λ -Maps wird der Unterschied zwischen den 3d-Produktausbeutespektren und den 3d-REMPI-Spektren deutlich. In letzteren ist die spektrale Breite der Übergänge maßgeblich durch die Dopplerverschiebung aufgrund

der Geschwindigkeit der Photolysefragmente bestimmt. In den α - λ -Maps verursacht dies einen Winkel zwischen den beiden zu $\alpha=180^\circ$ spiegelsymmetrischen Schenkeln, dessen Größe durch die Geschwindigkeit der Photolysefragmente bestimmt ist, s. z.B. Abb. 3.7. In den 3d-Produktausbeutespektren hingegen tritt keine Dopplerverbreiterung auf, der Winkel zwischen den Schenkeln beträgt immer 180° .

Wie in Kapitel 8.7 noch ausführlich diskutiert wird, werden die Resonanzen in den Produktausbeutespektren durch mindestens drei Schwingungsmoden innerhalb des S_1 -Zustands von *t*-BuSNO verursacht. Dabei können die Resonanzen 4 (560 nm) und 7 (523 nm) der NO-Streckschwingung zugeordnet werden. Während des Bindungsbruchs bleibt diese Schwingung weitgehend erhalten und führt zu NO-Fragmenten in den jeweiligen Schwingungszuständen. Die weiteren Resonanzen erklären sich durch, an die NO-Streckschwingung gekoppelte, niederfrequente Schwingungsmoden wie etwa der SNO-Biegeschwingung oder Torsionen.

8.5.2 Photolyse oberhalb von 570 nm

Beginnend an der langwelligen Seite, befinden sich die ersten fünf gewählten Photolysewellenlängen spektral innerhalb des ersten Tripels der S_1 -Bande bei 605 nm, 602 nm, 593.6 nm, 590 nm und 578 nm, siehe Striche in Abb. 8.7. Die ersten beiden Photolysewellenlängen liegen spektral im Bereich des ersten Übergangs, die nächsten beiden im Bereich des zweiten Übergangs und die letzte im Bereich des dritten Übergangs. Wie die Produktausbeutespektren zeigen, werden nach Anregung in dieses Tripel ausschließlich NO-Fragmente im Schwingungsgrundzustand gebildet.

Für die Photolysewellenlänge von 605 nm am Ursprung der S_1 -Bande ist das R - λ -Map und das α - λ -Map in Abbildung 8.14 (b) und (c) gezeigt. Sie sind auf die Intensitäten beider Laser normiert, und zeigen damit die Besetzungsverteilung der rovibronischen Zustände aller bei der Photolyse entstehenden NO-Fragmente. Der spektrale Bereich zeigt die (0,0)-Schwingungsübergänge des 1+1 REMPI-Prozesses über den $^2\Sigma^+$ -Zustand. Die Ursprünge der Rotationsbanden der (0,0)-Schwingungsübergänge beider Spin-Bahn-Zustände von NO liegen bei etwa 226.2 nm ($^2\Pi_{1/2}$) und 226.9 nm ($^2\Pi_{3/2}$). Wichtige Details der Photolyse von *t*-BuSNO bei 605 nm sind schon in den Rohdaten

sichtbar. So kann im R - λ -Map eindeutig zwischen den beiden elektronischen Kanälen des $^2\Pi_{1/2}$ und $^2\Pi_{3/2}$ Zustands unterschieden werden. Im R - λ -Map (b) spiegelt jeder vertikal gestreckte Fleck die Geschwindigkeitsverteilung eines $\text{NO}(^2\Pi_\Omega)$ Fragments wider, dessen Position bei maximaler Geschwindigkeit in 8.14 (a) markiert ist. Die spektrale Auflösung ist anhand von drei vergrößert dargestellten Teilbereichen des R - λ -Maps veranschaulicht. Die integrale Intensität jedes dopplerverbreiterten Übergangs im R - λ -Map zeigt die Besetzung eines rovibronischen Zustands der $\text{NO}(^2\Pi_\Omega, v''=0)$ -Fragmente. Am Ursprung der Rotationszweige ist die Intensität klein. Mit zunehmender Rotationsenergie steigt sie an, erreicht ihr Maximum und verschwindet schließlich. Das Spektrum zeigt in Übereinstimmung mit den Produktausbeutespektren ausschließlich NO-Fragmente im Schwingungsgrundzustand. Das α - λ -Map zeigt eine ausgeprägte Anisotropie mit hoher Intensität um 0° , 180° und 360° und geringer Intensität um 90° und 270° . Der Anisotropieparameter β ist demnach stark negativ, was charakteristisch für einen $(n \rightarrow \pi^*)$ -Übergang ist. Ein Großteil der Informationen aus den Ion-Maps bleiben im konventionellen REMPI-Spektrum (d) verborgen. Die 3d-REMPI-Spektren der NO-Fragmente aus der Photolyse von t -BuSNO bei 602 nm, 593.6 nm, 590 nm und 578 nm sind dem 3d-REMPI-Spektrum aus der Photolyse bei 605 nm in Abbildung 8.14 sehr ähnlich und sind im Anhang B.1 bis B.4 abgebildet.

Die quantitative Analyse aller fünf 3d-REMPI-Spektren erfolgt entsprechend der in Kapitel 5.3 beschriebenen Fit-Routine an den R - λ -Maps. Diese Routine ist der Routine zur Analyse des R - λ -Maps der NO-Fragmente aus der Photolyse von NO_2 sehr ähnlich. Ebenso wie bei NO_2 werden für den Fit an die R - λ -Maps zusätzliche Nebenbedingungen vorgegeben. Diese werden im Folgenden erläutert. Mit der gegebenen spektralen Auflösung können in den R - λ -Maps vier Rotationszweige in beiden Spin-Bahn-Zuständen von NO unterschieden werden. Die Photolyseenergie war während der Messungen konstant und der erste Ionisationsschritt im REMPI-Prozess wurde gesättigt. Daher müsste in jedem der Rotationszweige jedes NO-Fragment mit dem gleichen rovibronischen Ausgangszustand zum identischen Signal im R - λ -Map führen. Um die vielen rovibronischen Übergänge im Spektrum trennen zu können, wird für jeden der vier unterscheidbaren Rotationszweige eines Schwingungs- und Spin-Bahn-

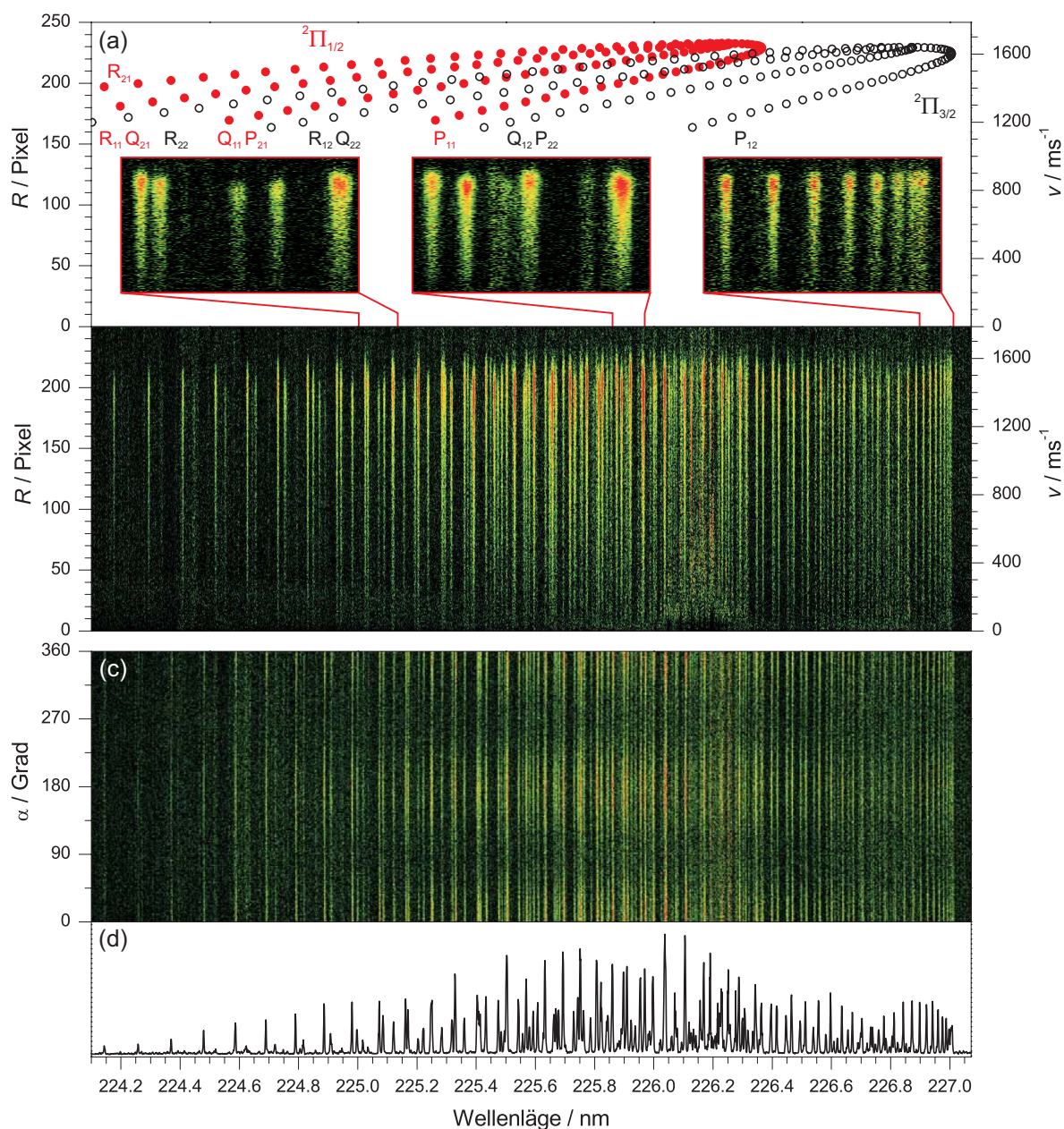


Abb. 8.14: Geschwindigkeitsaufgelöstes (b) und winkelaufgelöstes (c) 3d-REMPI-Spektrum der NO-Fragmente aus der Photolyse von *t*-BuSNO bei 605 nm. Drei ausgewählte Teilbereiche der geschwindigkeitsaufgelösten Darstellung sind vergrößert abgebildet. Die Intensitätsfarbskala reicht von Schwarz (niedrig) über Grün und Gelb nach Rot (hoch). Zusätzlich abgebildet ist das auf die maximale Geschwindigkeit reduzierte R - λ -Map (a) und das REMPI-Spektrum (d).

Zustands von NO die gleiche Rotationsverteilung angenommen. Um möglicherweise auftretende Besetzungsunterschiede der beiden Λ -Dublett-Zustände zu berücksichtigen, ist deren relative Gesamtintensität variabel. Erst dies ermöglicht die Trennung spektral überlagelter Signale und somit eine lückenlose Analyse auch im stark überlagerten Kopf der Rotationszweige. Das Intensitätsprofil jedes einzelnen Flecks in $I(R, \lambda)$ ist durch die Geschwindigkeits- und Winkelverteilung der Fragmente bestimmt. Anders als bei der Photolyse von NO_2 entsteht bei der Photolyse von $t\text{-BuSNO}$ ein molekulares Gegenfragment ($t\text{-BuS}$). In diesem werden neben den elektronischen Freiheitsgraden auch Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade besetzt. Sind die elektronischen Freiheitsgrade des O-Fragments im R - λ -Map von NO aus der Photolyse von NO_2 aufgrund ihres großen Energieunterschieds unterscheidbar, können die überlagerten Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade des $t\text{-BuS}$ in der Geschwindigkeitsverteilung des NO aus der Photolyse von $t\text{-BuSNO}$ nicht aufgelöst werden. Die R - λ -Maps der NO-Fragmente zeigen breite Geschwindigkeitsverteilungen. Am Beispiel der $\text{NO}(^2\Pi_{1/2}, v''0, j''=19.5)$ -Fragmente aus der Photolyse von $t\text{-BuSNO}$ bei 605 nm zeigt Abbildung 8.15 die normierte Winkelverteilung $I_N(\alpha)$ (a) und Geschwindigkeitsverteilung $I_N(R)$ (b), welche aus $I(\alpha, \lambda)$ bzw. $I(R, \lambda)$ in Abb. 8.14 gewonnen wurde, siehe Gleichung (3.13) und (3.14). Das Winkelprofil (a) zeigt das Mittel aller vier rovibronischen Übergänge des betrachteten Fragmentkanals. Trotz des Rauschens ist eine stark negative Anisotropie der Fragmentverteilung ersichtlich. Durch Integration über das gesamte α - λ -Map wird das Rauschen erheblich verringert und man erhält eine perfekte Übereinstimmung mit $\beta = -1$. Dieser Minimalwert ist nur möglich, wenn alle im α - λ -Map enthaltenen Übergänge ebenfalls eine Anisotropie mit $\beta = -1$ aufzeigen. Das Geschwindigkeitsprofil (b) zeigt einen der vier rovibronischen Übergänge des $\text{NO}(^2\Pi_{1/2}, v''0, j''=19.5)$ -Kanals. Wie die rote Kurve zeigt, kann das Profil sehr gut aus der Projektion einer im Geschwindigkeitsraum gaussförmig angenommenen 3d-Geschwindigkeitsverteilung mit einer Anisotropie im Winkelanteil von $\beta = -1$ reproduziert werden. Nach Überprüfung weiterer NO-Kanäle im R - λ -Map zeigt sich, dass alle Übergänge mit gaussförmigen Geschwindigkeitsanteilen gleicher Halbwertsbreite, aber unterschiedlicher wahrscheinlichster Geschwindigkeit, beschrieben werden können. Aus dem Fit an $I_N(R)$ (rote Kurve in b)

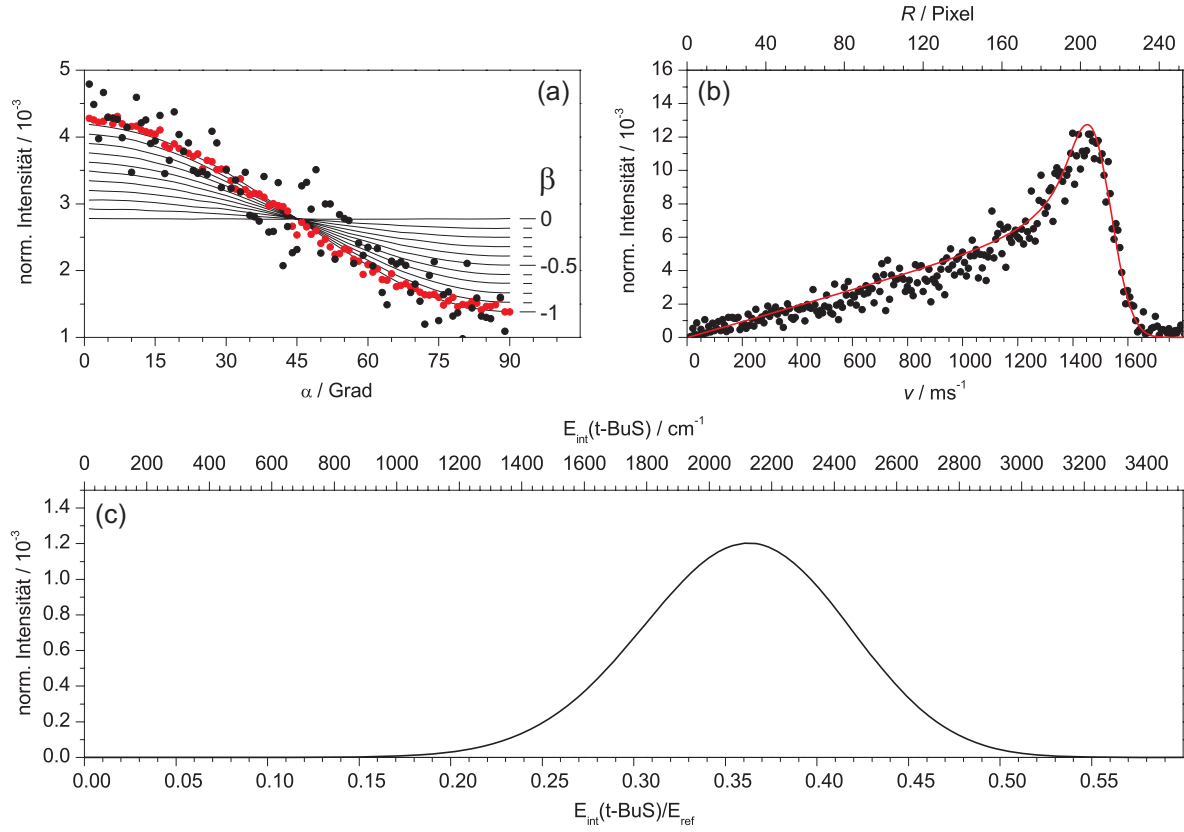


Abb. 8.15: (a): Aus dem α - λ -Map in Abb. 8.14 (c) erhaltene normierte Winkelverteilungen $I_N(\alpha)$ der NO($^2\Pi_{1/2}$, $v''0$, $j''=19.5$)-Fragmente (schwarze Punkte) und aller Übergänge (rote Punkte). (b): Aus dem R - λ -Map in Abb. 8.14 (b) erhaltene normierte Geschwindigkeitsverteilung $I_N(R)$ der NO($^2\Pi_{1/2}$, $v''0$, $j''=19.5$)-Fragmente (schwarze Punkte), simuliert durch eine gaussförmig angenommene 3d-Geschwindigkeitsverteilung (rote Kurve). (c) Aus der Simulation in (b) gewonnene Verteilung der inneren Energie des t -BuS-Gegenfragments.

ergibt sich aufgrund von Energie- und Impulserhaltung die in (c) abgebildete Verteilung der inneren Energie des t -BuS-Gegenfragments. Die Abszisse zeigt die innere Energie $E_{\text{int}}(t\text{-BuS})$ in cm^{-1} (obere Achse) und den Anteil der inneren Energie an der Referenzenergie E_{ref} (untere Achse). Die Referenzenergie ist derjenige Anteil der Exzessenergie, welcher an der Energieaufteilung in $E_{\text{int}}(t\text{-BuS})$ und E_{kin} tatsächlich beteiligt ist. Für den NO($^2\Pi_{1/2}$, $v''0$, $j''=19.5$)-Kanal ist E_{ref} durch $E_{\text{ex}} - E_{\text{int}}(\text{NO})$ gegeben und beträgt 5861 cm^{-1} . Zur Berechnung der Exzessenergie wurde für die Dissoziationsenergie ein Wert von 10000 cm^{-1} angenommen, siehe Abschnitt 8.4. Ebenso wie die Photolyse mit 605 nm führt die Photolyse mit den anderen vier Wellenlängen zu

λ_{Ph} / nm	β	$\Delta v_{fwhm} / \text{ms}^{-1}$
605	-1	155
602	-0.9	210
593.6	-0.9	240
590	-0.9	250
578	-0.7	260

Tab. 8.1: Aus den 3d-REMPI-Spektren bestimmte Anisotropie β und Breite Δv_{fwhm} der Geschwindigkeitsverteilung der NO-Fragmente aus der Photolyse von *t*-BuSNO für unterschiedliche Photolysewellenlängen λ_{Ph} .

3d-Geschwindigkeitsverteilungen mit gaußförmigem Geschwindigkeitsanteil und stark negativer Anisotropie im Winkelanteil. Die Anisotropie nimmt dabei mit abnehmender Photolysewellenlänge kontinuierlich ab und die Halbwertsbreite der Gauß-Funktion zu. Innerhalb eines 3d-REMPI-Spektrums, also für eine feste Photolysewellenlänge, sind beide Parameter aber konstant. Tabelle 8.1 listet die aus den 3d-REMPI-Spektren bestimmten Werte der Anisotropieparameter β und der Halbwertsbreiten der Geschwindigkeitsverteilung Δv_{fwhm} auf. Die aus den 3d-REMPI-Spektren bestimmten Werte werden durch Velocity-Map Ion-Images einzelner Produktkanäle bestätigt. Folglich wurden β und Geschwindigkeitsbreite für den globalen Fit innerhalb eines 3d-REMPI-Spektrums als konstant vorgegeben. Ebenfalls vorgegeben wurde die spektrale Halbwertsbreite des Lasers mit 0.2 cm^{-1} .

Abbildung 8.16 (a) zeigt die Simulation des R - λ -Maps in Abbildung 8.14 (b). Darunter abgebildet sind das zugehörige REMPI-Spektrum (b) und das gemessenen REMPI-Spektrum (c). Die Simulation stimmt mit dem gemessenen R - λ -Map sehr gut überein. Selbst am Ursprung der Rotationsbanden des $\text{NO}(^2\Pi_{1/2})$ -Kanals ($\approx 226.1 \text{ nm}$) ist nur eine geringe Abweichung zu erkennen. Ebenso wie bei dem R - λ -Map der NO-Fragmente aus der Photolyse von NO_2 (Abb. 7.13 b) werden in diesem spektralen Bereich die durch die Düsenexpansion stark abgekühlten NO-Moleküle aus dem thermischen Zerfall nachgewiesen. Trotz Diskriminierung im Messverfahren ist es nicht möglich, dieses sehr intensive Signal vollständig aus dem R - λ -Map zu eliminieren. Die vier überlagerten Ro-

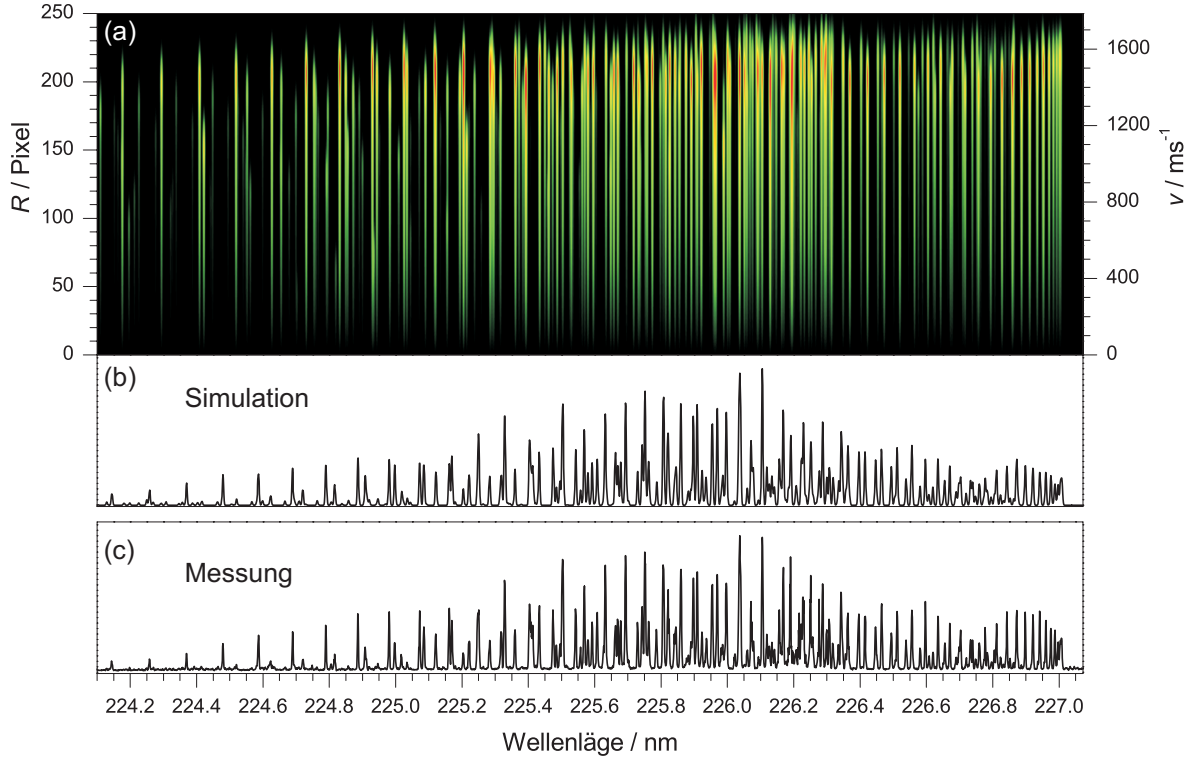


Abb. 8.16: (a): Simulation des R - λ -Maps in Abbildung 8.14 (b). Das zugehörige simulierte (b) und gemessene (c) REMPI-Spektrum sind darunter abgebildet.

tationszweige ($Q_{11}+P_{21}$, $Q_{21}+R_{11}$, $Q_{12}+P_{22}$ und $Q_{22}+R_{12}$) erscheinen in den gemessenen 3d-REMPI-Spektren etwas intensiver als die nicht überlagerten Zweige (P_{11} , R_{21} , P_{12} , R_{22}). Das Verhältnis beträgt im Mittel etwa 1.2:1. Der Vergleich mit Tab. 5.1 zeigt, dass dies nicht auf unterschiedlich stark besetzte Λ -Dublett-Zustände der NO-Fragmente zurückzuführen ist. Vielmehr zeigen sich hier die Folgen einer, wenn auch nicht stark ausgeprägten, Teilsättigung des Ionisationsprozesses. Betrachtet man den Photolyseprozess, so steht das Übergangsdipolmoment senkrecht auf der SNO-Ebene (negativer Anisotropieparameter). Erfolgt der Bindungsbruch innerhalb dieser Ebene, ist der Drehimpulsvektor \vec{j} der NO-Fragmente bevorzugt parallel zum elektrischen Feldvektor des Ionisationslasers ausgerichtet, siehe Abschnitt 2.2.2. Das Übergangsdipolmoment der Q-Zweige liegt parallel zu \vec{j} , das der P- und R-Zweige steht senkrecht hierzu. Werden nicht alle Übergänge gesättigt, ist daher die Intensität der Q-Zweige etwas höher als die der P- und R-Zweige. Eine Teilsättigung ist im Experiment nicht vollständig vermeidbar. Wie in Abschnitt 8.3 erklärt, werden bei einer Wellenlänge um 225 nm nicht nur

die NO-Fragmente ionisiert, sondern ebenfalls die *t*-BuSNO-Moleküle effektiv dissoziiert. Die zur Sättigung der Ionisation nötige Laserenergie führt dann zu einem Signal am Detektor, welches überwiegend auf die S_3 -Photolyse zurückzuführen ist. Wie in Abschnitt 8.5.3.2 noch gezeigt wird, ist dieses Signal im R - λ -Map nicht vom Signal der S_1 -Photolyse zu unterscheiden. Aufgrund der hohen Intensität kann es auch nicht durch Diskriminierung vollständig eliminiert werden. Um dennoch akzeptable Messergebnisse zu erhalten, muss die Laserintensität verringert werden, wodurch der Ionisationsschritt jedoch nicht mehr vollständig gesättigt ist. Wie der vom Rotationszweig unabhängige Anisotropieparameter zeigt, hat dies einen sehr geringen Einfluss auf die Fragmentverteilung. Die Simulationen stimmen sehr gut mit den gemessenen 3d-REMPI-Spektren überein. Alle vier Rotationszweige eines Spin-Bahn-Zustands besitzen demnach die gleiche Besetzungsverteilung, d.h. diesbezüglich kann die Teilsättigung ebenfalls vernachlässigt werden.

In beiden Spin-Bahn-Zuständen sind der P_{11} - und R_{21} -Zweig bzw. der P_{12} - und R_{22} -Zweig etwa gleich intensiv. Eine Bevorzugung eines Λ -Dublett-Zustands wird demnach nicht beobachtet. Die mit Hilfe der globalen Fit-Routine an die R - λ -Maps bestimmten Verteilungen der Rotationsenergie der $NO(^2\Pi_\Omega)$ -Fragmente sind in der linken Spalte von Abb. 8.17 von oben nach unten mit zunehmender Photolyseenergie aufgetragen. Die Energieachse zeigt dabei den Anteil der Rotationsenergie an der Referenzenergie. Die Referenzenergie entspricht in diesem Fall der Exzessenergie abzüglich der elektronischen Energie der NO-Fragmente. Die Auftragungen unterscheiden zwischen den beiden Spin-Bahn-Zuständen von NO. $NO(^2\Pi_{1/2})$ ist durch volle Symbole und $NO(^2\Pi_{3/2})$ durch offene Symbole gekennzeichnet. Beide Spin-Bahn-Zustände werden etwa gleich häufig gebildet. Für jede der fünf Photolysewellenlängen wird eine monomodale Besetzung der Rotationszustände gemessen. Für 605 nm werden die NO-Fragmente im Bereich $0.5 < j'' < 30.5$ mit dem Maximum bei $j''=19.5$ nachgewiesen. Mit zunehmender Photolyseenergie dehnt sich die Verteilungsfunktion zu höheren j'' -Zuständen hin aus. Bei 578 nm werden j'' -Zustände bis etwa 36.5 besetzt, was einer zusätzlichen Rotationsenergie von etwa 690 cm^{-1} entspricht. Das Maximum der Verteilungsfunktionen bleibt annähernd konstant bei einer Rotationsquantenzahl um $j''=19.5$. Dieses Verhal-

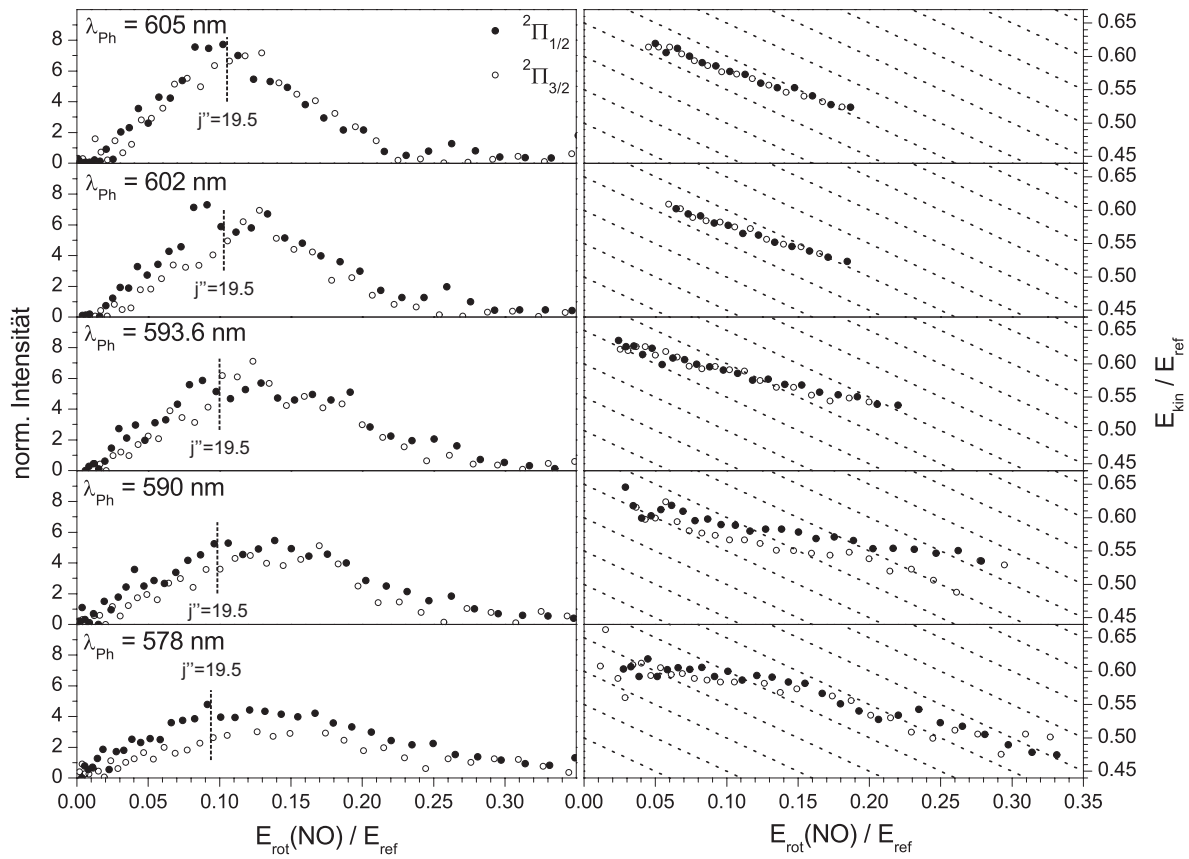


Abb. 8.17: Linke Spalte: Verteilung der Rotationsenergie der NO($v'=0$)-Fragmente. Rechte Spalte: Energieaufteilung zwischen gesamter kinetischer Energie und Rotationsenergie der NO-Fragmente. Die Photolysewellenlänge nimmt von oben nach unten ab. NO($^2\Pi_{1/2}$) und NO($^2\Pi_{3/2}$) sind durch volle und offene Symbole gekennzeichnet.

ten erklärt die in Abb. 8.11 zu beobachtende Änderung des Produktausbeutespektrums je nach Wahl des Rotationszustands der nachgewiesenen NO-Fragmente. In der rechten Spalte von Abb. 8.17 ist die mittlere kinetische Energie beider Photolysefragmente gegen die Rotationsenergie der NO($^2\Pi_{\Omega}$)-Fragmente aufgetragen. Beide Energieachsen sind auf die Referenzenergie normiert. Für 605 nm zeigt die Auftragung eine nahezu perfekte Gerade mit einer Steigung von etwa -0.7. Mit zunehmender Photolyseenergie nimmt die Steigung ab und die Kurve verliert ihre Linearität. Eine Steigung größer als -1 bedeutet, dass die Zunahme an Rotationsenergie von NO die Abnahme an kinetischer Energie übertrifft. Die Rotationsenergie der NO-Fragmente wird daher zusätzlich durch die innere Energie der *t*-BuS-Gegenfragmente gespeist. Nach Anregung in den elektro-

nischen Ursprung von *t*-BuSNO bei 605 nm wird die zunehmende Rotationsenergie der NO-Fragmente zu 70 % aus der kinetischen Energie und zu 30 % aus der inneren Energie der *t*-BuS-Fragmente kompensiert. Mit Erhöhung der Photolyseenergie um mehr als 320 cm^{-1} ändern sich dies auf etwa 50 % kinetische Energie und 50 % innere Energie des *t*-BuS-Fragments.

8.5.3 Photolyse unterhalb von 570 nm

Beginnend an der langwelligen Seite des Produktausbeutespektrums in Abb. 8.7, befinden sich die vier gewählten Photolysewellenlängen spektral innerhalb des zweiten Absorptionstripels der S_1 -Bande bei 560 nm, 550.3 nm, 550 nm und 548 nm. Die erste Photolysewellenlänge liegt spektral im Bereich des ersten Übergangs und die nächsten drei im Bereich des zweiten Übergangs, siehe Striche in Abb. 8.7. Wie anhand der Produktausbeutespektren festgestellt wurde, werden nach Anregung in das zweite Absorptionstripel NO-Fragmente dominant im ersten angeregten Schwingungszustand erzeugt. Nur ein kleiner Anteil entsteht im Schwingungsgrundzustand.

8.5.3.1 NO($v''=1$)-Kanal

Das nach Anregung in die intensive Resonanz bei 560 nm aufgezeichnete R - λ -Map und α - λ -Map der NO($v''=1$)-Fragmente sind in Abb. 8.18 (b) und (c) gezeigt. Sie sind auf die Intensitäten beider Laser normiert. Der spektrale Bereich umfasst die Rotationszweige des (1,1)-Schwingungsübergangs mit Ursprung bei etwa 223.9 nm ($^2\Pi_{1/2}$) und 224.5 nm ($^2\Pi_{3/2}$), wie aus der zustandsspezifischen Signalposition bei maximaler Fragmentgeschwindigkeit in Abb. 8.18 (a) zu sehen ist. Drei Teilbereiche des geschwindigkeitsaufgelösten REMPI-Spektrums sind vergrößert dargestellt und zeigen die spektrale Auflösung der Messung. Augenscheinlich ist das Spektrum dem in Abb. 8.14 sehr ähnlich. In beiden 3d-REMPI-Spektren zeigen die elektronischen NO($^2\Pi_\Omega$)-Kanäle eine monomodale Besetzung der Rotationszustände und eine stark negative Anisotropie in der Winkelverteilung. Das konventionelle REMPI-Spektrum in Abb. 8.18 (c) wird durch Summation über alle Spalten aus dem Spektrum (b) oder (c) gewonnen. Dabei geht ein

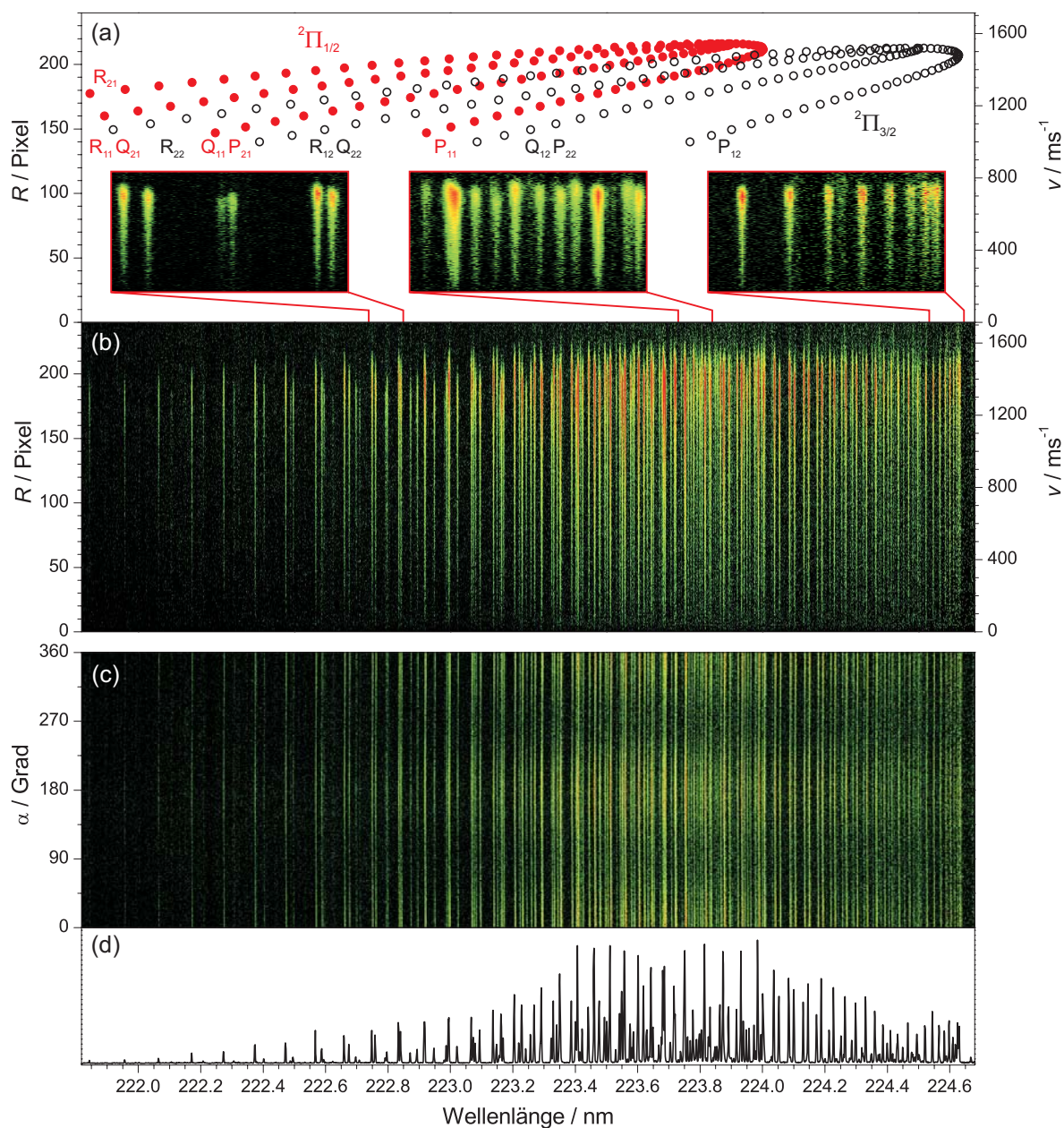


Abb. 8.18: Geschwindigkeitsaufgelöstes (b) und winkelaufgelöstes (c) 3d-REMPI-Spektrum der NO-Fragmente aus der Photolyse von *t*-BuSNO bei 560 nm. Drei ausgewählte Teilbereiche der geschwindigkeitsaufgelösten Darstellung sind vergrößert abgebildet. Die Intensitätsfarbskala reicht von Schwarz (niedrig) über Grün und Gelb nach Rot (hoch). Zusätzlich abgebildet ist das auf die maximalen Geschwindigkeit reduzierte R - λ -Map (a) und das 1d-REMPI-Spektrum (d).

Großteil der Informationen verloren. Die 3d-REMPI-Spektren der NO-Fragmente aus der Photolyse von *t*-BuSNO bei 550.3 nm, 550 nm und 548 nm sind dem 3d-REMPI-Spektrum aus der Photolyse bei 560 nm in Abbildung 8.14 sehr ähnlich und sind im Anhang B.5 bis B.7 abgebildet.

Wie anhand der $\text{NO}(^2\Pi_{1/2}, v''=1, j''=19.5)$ -Fragmente aus der Photolyse bei 560 nm in Abbildung 8.19 (a) gezeigt, weisen auch die $\text{NO}(v''=1)$ -Fragmente eine stark negative Anisotropie in der Winkelverteilung auf. Durch Vergleich mit simulierten Intensitätsprofilen (schwarze Linien) ergibt sich ein Anisotropieparameter von $\beta = -1$. Ebenso wie bei der Photolyse nach Anregung in das erste Absorptionstripel nimmt der Anisotropieparameter β mit abnehmender Photolysewellenlänge zu und dementsprechend

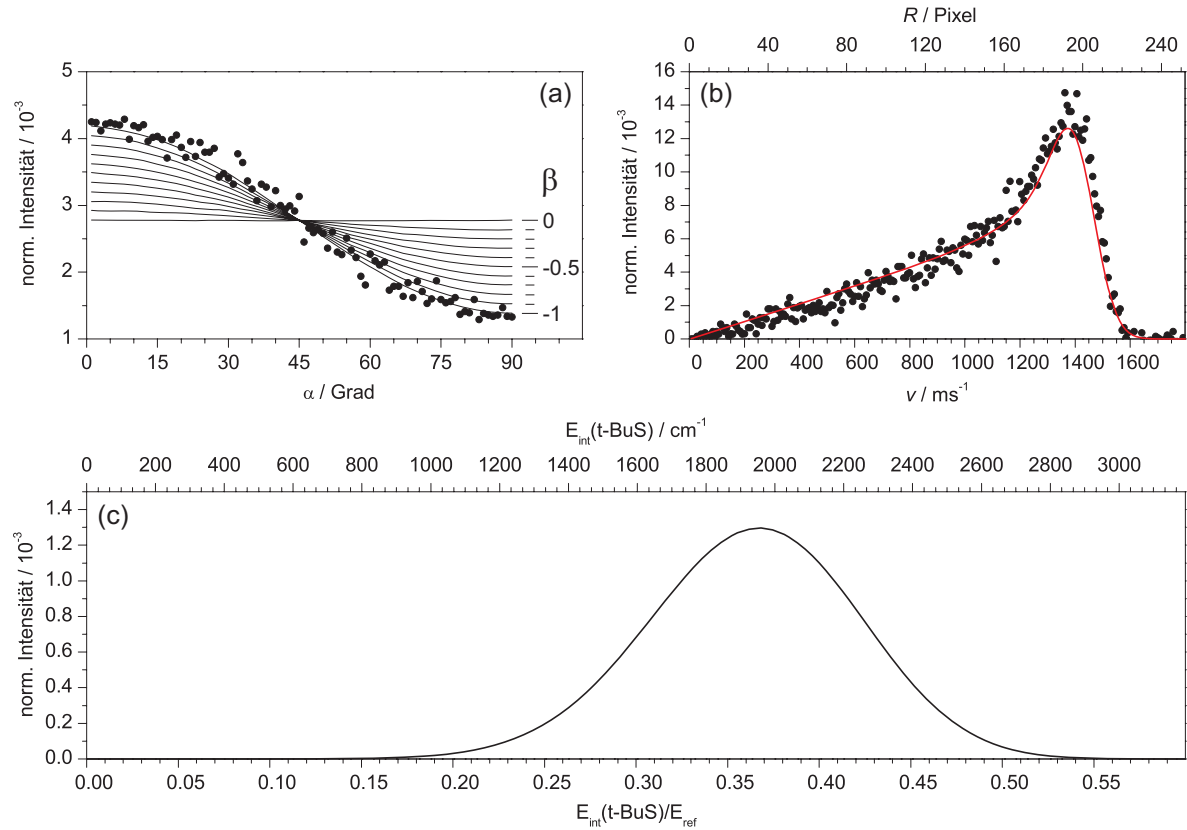


Abb. 8.19: (a): Aus den Ion-Maps in Abb. 8.18 (b) und (c) erhaltene normierte Winkelverteilung $I_N(\alpha)$ (a) und Geschwindigkeitsverteilung $I_N(R)$ (b) der $\text{NO}(^2\Pi_{1/2}, v''=1, j''=19.5)$ -Fragmente (schwarze Punkte). Die rote Kurve in (b) zeigt eine Simulation mit einer gaußförmig angenommenen 3d-Geschwindigkeitsverteilung. (c) Aus der Simulation in (b) gewonnene Verteilung der inneren Energie des *t*-BuS-Gegenfragments.

die Anisotropie ab. Nach Anregung in den zweiten Übergang mit 550.3 nm, 550 nm und 548 nm wird ein Anisotropieparameter von $\beta = -0.9$ in den α - λ -Maps gemessen. Die projizierte Geschwindigkeitsverteilung $I_N(R)$ des NO($^2\Pi_{1/2}$, $v''=1$, $j''=19.5$)-Kanals in Abbildung 8.19 (b) kann wieder durch eine gaußförmige 3d-Geschwindigkeitsverteilung simuliert werden, aus welcher die in Abb. 8.19 (c) gezeigte Verteilungsfunktion der inneren Energie des *t*-BuS-Gegenfragments folgt. Die Energieachse zeigt den Anteil der inneren Energie von *t*-BuS an der Referenzenergie, welche durch die Exzessenergie abzüglich der inneren Energie des detektierten NO-Fragments gegeben ist ($E_{ref} = 5321 \text{ cm}^{-1}$). Ebenso wie bei der Anregung in das erste Absorptionstripel, ist sowohl die Breite als auch die Anisotropie der Geschwindigkeitsverteilung innerhalb eines REMPI-Spektrums konstant. Die durch Analyse etlicher Übergänge in den 3d-REMPI-Spektren gewonnenen mittleren Werte sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst. Diese werden durch einzelne Velocity-Map Ion-Images bestätigt.

λ_{Ph} / nm	β	$\Delta v_{fwhm} / \text{ms}^{-1}$
560	-1	160
550.3	-0.9	250
550	-0.9	250
548	-0.9	250

Tab. 8.2: Anisotropie β und Breite Δv_{fwhm} der Geschwindigkeitsverteilung der NO-Fragmente aus der Photolyse von *t*-BuSNO für unterschiedliche Photolysewellenlängen λ_{Ph} .

Die Besetzungsverteilung der Rotationszustände der NO-Fragmente und die Verteilung der Referenzenergie auf die energetisch zugänglichen Zustände der Photolysefragmente wurde mit einem globalen Fit an die R - λ -Maps bestimmt. Die Anisotropie und die Halbwertsbreite der gaußförmig beschriebenen Geschwindigkeitsverteilung wurde entsprechend den Werten in Tab. 8.2 konstant gehalten. Die Linienbreite des Lasers wurde mit 0.2 cm^{-1} vorgegeben. Abbildung 8.20 (a) zeigt die Simulation des R - λ -Maps aus Abbildung 8.18 (b). Darunter abgebildet sind das simulierte (b) und das gemessene (c) REMPI-Spektrum. Die Simulation beschreibt das gemessene R - λ -Map sehr gut. Da im

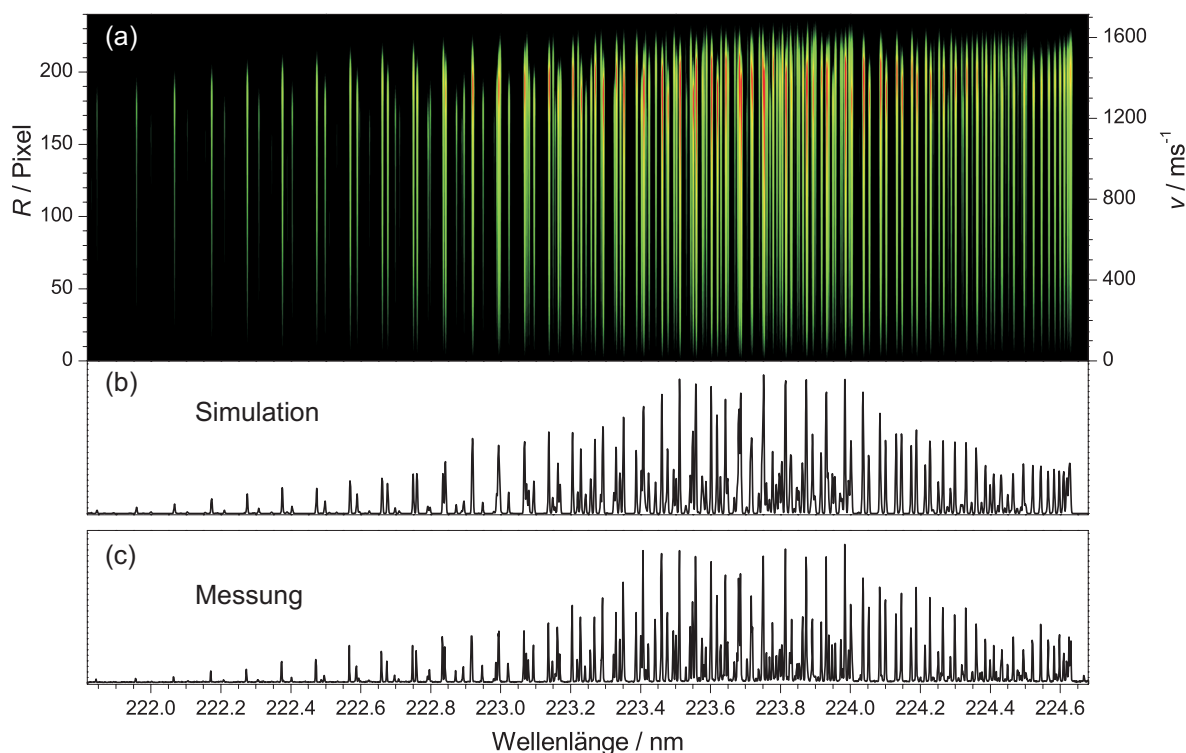


Abb. 8.20: (a): Simulation des R - λ -Maps in Abbildung 8.18 (b). Das zugehörige simulierte REMPI-Spektrum (b) und das gemessene REMPI-Spektrum (c) sind darunter abgebildet.

ersten angeregten Schwingungszustand keine NO-Moleküle aus dem thermischen Zerfall von t -BuSNO nachgewiesen werden, sind, im Gegensatz zu den 3d-REMPI-Spektren der $\text{NO}(v''=0)$ -Fragmente, auch die Ursprünge der Rotationsbanden des $\text{NO}(^2\Pi_{1/2})$ -Kanals ungestört erfasst. Ebenso wie bei der Photolyse oberhalb von 570 nm erscheinen die Q-Zweige etwas intensiver als die P- und R-Zweige. Dies ist auf eine Teilsättigung des Ionisationsprozesses zurückzuführen, welche aber keinen merklichen Einfluss auf die Fragmentverteilung bzw. Besetzungsverteilung der Rotationszustände hat. In beiden Spin-Bahn-Zuständen sind der P_{11} - und R_{21} -Zweig bzw. der P_{12} - und R_{22} -Zweig etwa gleich intensiv. Eine Bevorzugung eines Λ -Dublett-Zustands wird demnach nicht beobachtet.

Die Besetzung der Rotationszustände sowie die Aufteilung der Referenzenergie zwischen kinetischer Energie und Rotationsenergie der NO-Fragmente ist für die vier betrachteten Photolysewellenlängen in Abb. 8.21 aufgetragen. Die Referenzenergie ist durch die Exzessenergie abzüglich der elektronischen Energie und der reinen Schwin-

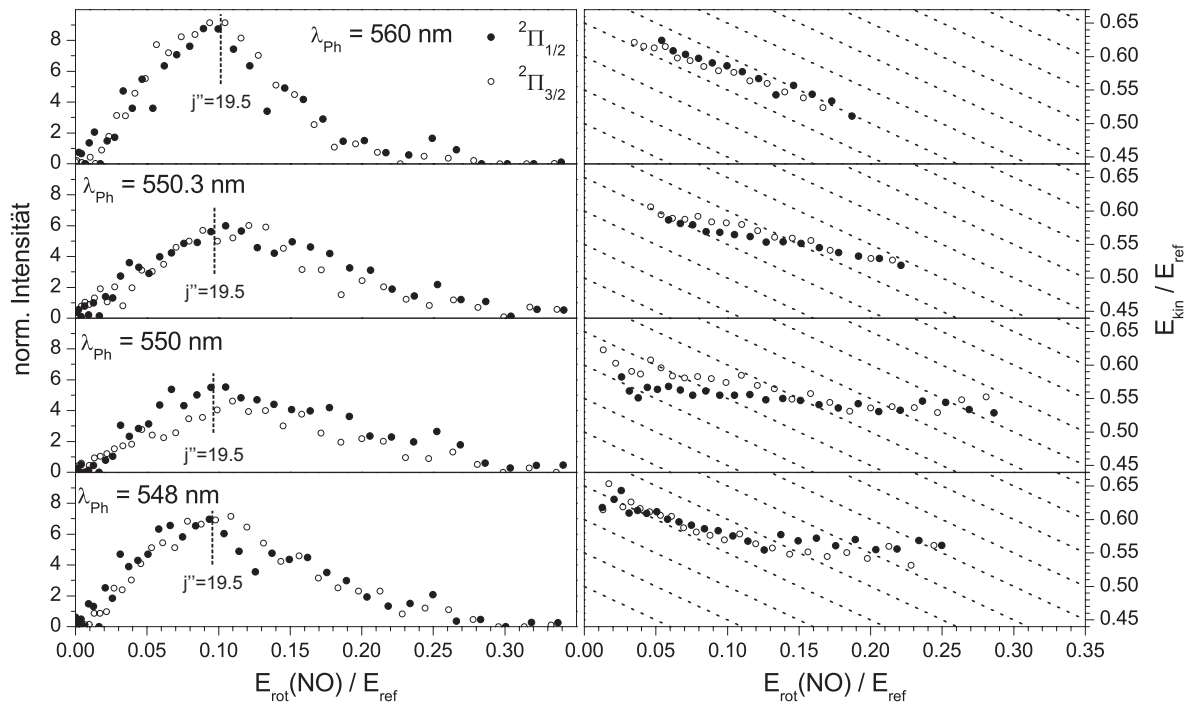


Abb. 8.21: Linke Spalte: Verteilung der Rotationsenergie der $\text{NO}(v''=1)$ -Fragmente. Rechte Spalte: Energieaufteilung zwischen kinetischer Energie und Rotationsenergie der NO -Fragmente. Die Photolysewellenlänge nimmt von oben nach unten ab. $\text{NO}(^2\Pi_{1/2})$ und $\text{NO}(^2\Pi_{3/2})$ sind durch volle und offene Symbole gekennzeichnet.

gungsenergie der NO -Fragmente gegeben. Die Auftragungen unterscheiden zwischen den beiden Spin-Bahn-Zuständen von NO . $\text{NO}(^2\Pi_{1/2})$ ist durch volle Symbole und $\text{NO}(^2\Pi_{3/2})$ durch offene Symbole gekennzeichnet. Beide Spin-Bahn-Zustände werden nach der Photolyse gleich häufig besetzt. Wie in der linken Spalte von Abbildung 8.21 zu sehen, wird für jede der vier Photolysewellenlängen eine monomodale Besetzung der Rotationszustände gemessen. Die Abnahme der Photolysewellenlänge zeigt sich in einer Ausdehnung der Verteilungsfunktionen zu höheren Rotationszuständen. Bei 560 nm werden NO -Fragmente mit Rotationsquantenzahlen bis etwa 29.5 nachgewiesen, bei 548 nm bis etwa 34.5. Das Maximum liegt um $j''=19.5$. Dieses Verhalten ist identisch dem der Photolyse aus dem niederenergetischen Absorptionstripel. Ebenfalls identisch ist die in der rechten Spalte von Abbildung 8.21 dargestellte Aufteilung der Referenzenergie auf kinetische Energie und Rotationsenergie der NO -Fragmente. Eine Zunahme der Rotationsenergie von NO wird durch beide möglichen energetischen

Quellen, der kinetische Energie und der innere Energie von *t*-BuS, kompensiert. Mit steigender Photolyseenergie nimmt dabei der Anteil der inneren Energie von *t*-BuS zu.

8.5.3.2 NO($v''=0$)-Kanal

Wie anhand des Produktausbeutespektrums in Abb. 8.7 (a) zu erkennen, werden bei der Photolyse von *t*-BuSNO aus dem zweiten Absorptionstripel ebenfalls NO-Fragmente im Schwingungsgrundzustand gebildet. Verglichen mit dem konkurrierenden NO($v''=1$)-Kanal ist die Ausbeute aber gering ($< 10\%$). Die Aufnahme von REMPI-Spektren und Produktausbeutespektren dieses NO($v''=0$)-Kanals erwies sich als problematisch. Die Herausforderung liegt dabei in dem sehr schwachen NO-Signal der S_1 -Photolyse im Vergleich zu dem sehr intensiven NO-Signal der durch den Ionisationslaser getriebenen S_3 -Photolyse begründet, siehe Abschnitt 8.3. Zur Korrektur der Spektren (S_1 -Kanal + S_3 -Kanal) wird das in einer zweiten Sequenz ausschließlich mit dem Ionisationslaser gemessene Spektrum des S_3 -Kanals subtrahiert. Aufgrund des Verhältnisses der Signale beider Kanäle von durchschnittlich 5:1 ist dies bei den aufgezeichneten Spektren der NO($v''=1$)-Fragmente problemlos möglich. Für den NO($v''=0$)-Kanal ist das Verhältnis aber sehr viel schlechter (< 1), weswegen die Korrektur stark fehlerbehaftet ist. Die Photolyse im S_3 -Zustand führt zu einer anderen Besetzung der rovibronischen Zustände der NO-Fragmente als die Photolyse im S_1 -Zustand. Der Fehler aufgrund der S_3 -Korrektur wirkt sich daher in den REMPI-Spektren für jeden rovibronischen Übergang unterschiedlich aus. Da die Photolyse im S_3 -Zustand zu NO-Fragmenten mit ähnlichen Geschwindigkeitsverteilungen wie die Photolyse im S_1 -Zustand führt, ist eine Abtrennung des S_3 -Signals auch nicht innerhalb der geschwindigkeitsaufgelösten REMPI-Spektren möglich.

Trotz der beschriebenen Schwierigkeiten konnte für die intensivste Resonanz des zweiten Absorptionstripels bei 560 nm ein 3d-REMPI-Spektrum der NO($v''=0$)-Fragmente aufgezeichnet werden. Abbildung 8.22 zeigt die geschwindigkeitsaufgelösten REMPI-Spektren der NO($v''=0$)-Fragmente aus der Photolyse im S_1 -Zustand (a), im S_1 - und S_3 -Zustand (b) und im S_3 -Zustand (c). Das Spektrum (a) wurde durch Subtraktion der Spektren (b) und (c) errechnet. Schon in den Rohdaten wird die große

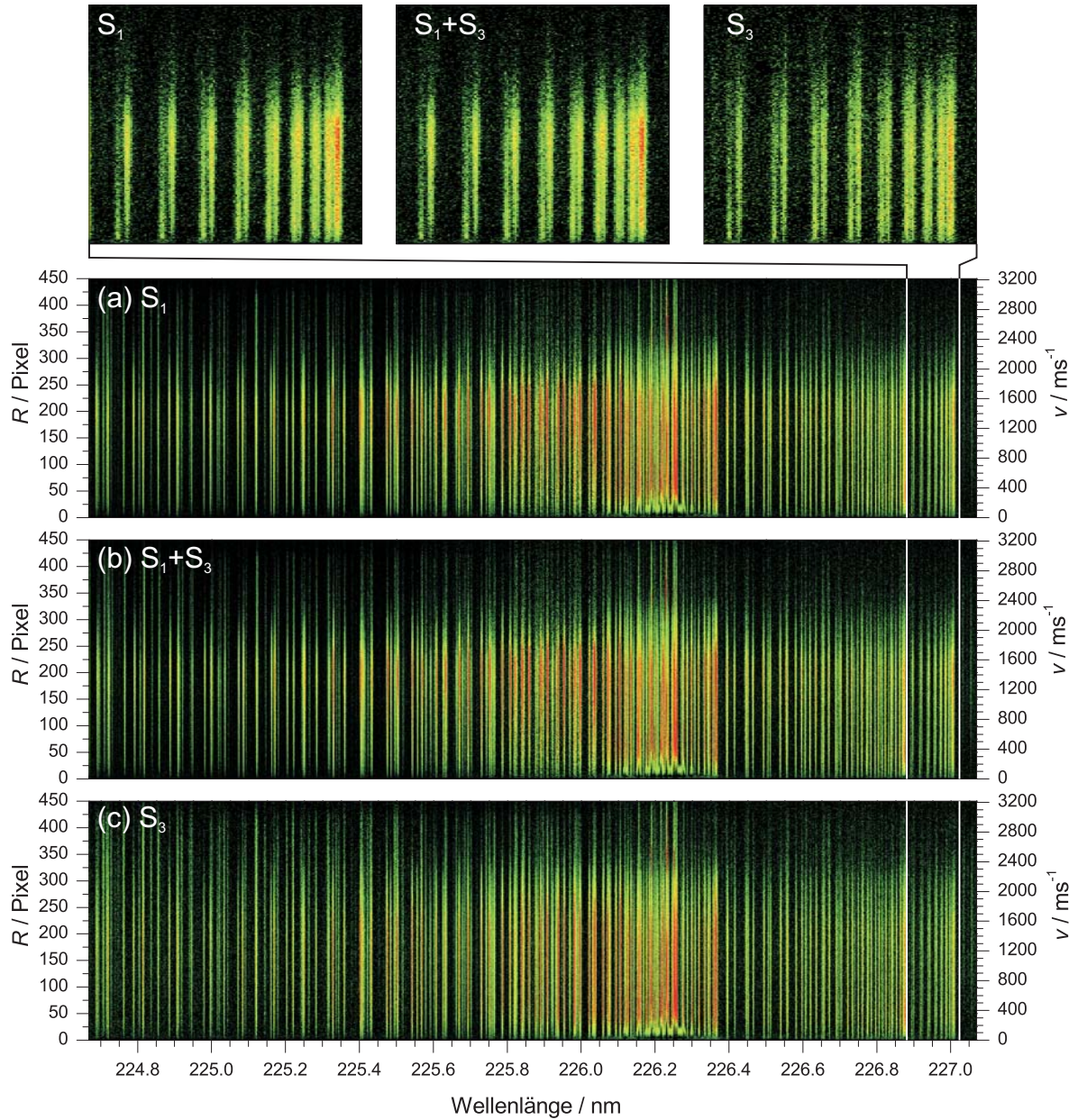


Abb. 8.22: Geschwindigkeitsaufgelöste REMPI-Spektren der NO($v''=0$)-Fragmente aus der Photolyse im S_1 -Zustand (560 nm) (a), im S_1 - und S_3 -Zustand (b) und im S_3 -Zustand. Das Spektrum (a) wurde durch Subtraktion der Spektren (b) und (c) errechnet. Der Ursprung des P₁₂-Rotationszweigs zwischen 226.88 nm und 227.02 nm ist für alle drei REMPI-Spektren vergrößert dargestellt. Die Intensitätsfarbskala reicht von Schwarz (niedrig) über Grün und Gelb nach Rot (hoch).

Ähnlichkeiten der S_1 - und S_3 -Photolyse deutlich. Die vergrößert dargestellten Ursprünge des P_{12} -Rotationszweigs zwischen 226.88 nm und 227.02 nm lassen das stark fehlerbehaftete Spektrum der S_1 -Photolyse erkennen. Die Analyse des geschwindigkeitsaufgelösten REMPI-Spektrums der S_1 -Photolyse (a) ergibt die in Abb. 8.23 gezeigte Besetzung der Rotationszustände (links) und Aufteilung der Referenzenergie zwischen kinetischer Energie und Rotationsenergie der NO-Fragmente (rechts). Im Gegensatz zur Analyse aller anderen 3d-REMPI-Spektren konnte die Halbwertsbreite der Geschwindigkeitsverteilungen sowie deren Anisotropie nicht aus den Ion-Maps ermittelt werden. Die mittleren Werte von $\beta = -0.7$ und $\Delta v_{fwhm} = 400 \text{ ms}^{-1}$ wurden daher aus separat aufgetragenen Velocity-Map Ion-Images entnommen. Trotz der fehlerbehafteten Korrektur der S_3 -Photolysefragmente zeigen die Besetzung der Rotationszustände sowie die Aufspaltung der Referenzenergie des $\text{NO}(v''=0)$ -Kanals eine erstaunliche Übereinstimmung mit der des $\text{NO}(v''=1)$ -Kanals. Beide Spin-Bahn-Zustände werden etwa gleich häufig besetzt. Das Maximum der Rotationsbesetzung liegt bei etwa $j''=17.5$ und erstreckt sich bis etwa $j''=30.5$. Die Aufspaltung der Referenzenergie in kinetische Energie und Rotationsenergie zeigt eine Steigung von etwa -0.7. Ebenso wie im $\text{NO}(v''=1)$ -Kanal wird die Zunahme der Rotationsenergie der NO-Fragmente dementsprechend zu etwa 70 % aus der kinetischen Energie und zu etwa 30 % aus der inneren Energie des $t\text{-BuS}$ -Gegenfragments kompensiert.

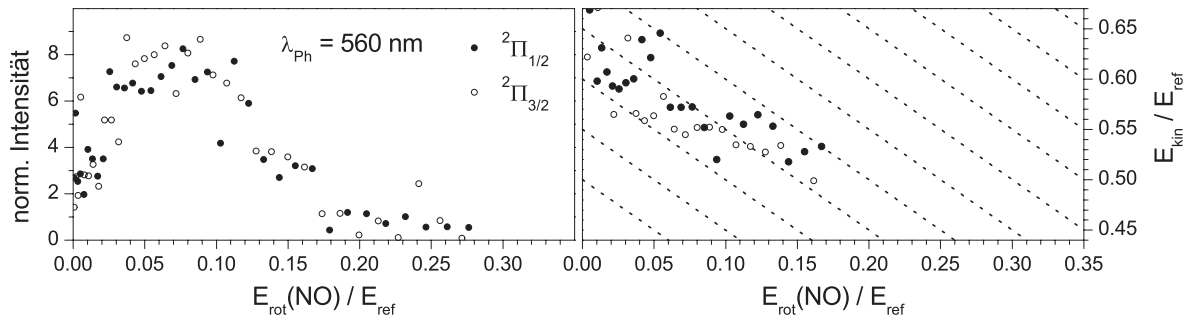


Abb. 8.23: Links: Verteilung der Rotationsenergie der $\text{NO}(v''=0)$ -Fragmente aus der Photolyse bei 560 nm. Rechts: Energieaufteilung zwischen kinetischer Energie und Rotationsenergie der NO-Fragmente. $\text{NO}(^2\Pi_{1/2})$ und $\text{NO}(^2\Pi_{3/2})$ sind durch volle und offene Symbole gekennzeichnet.

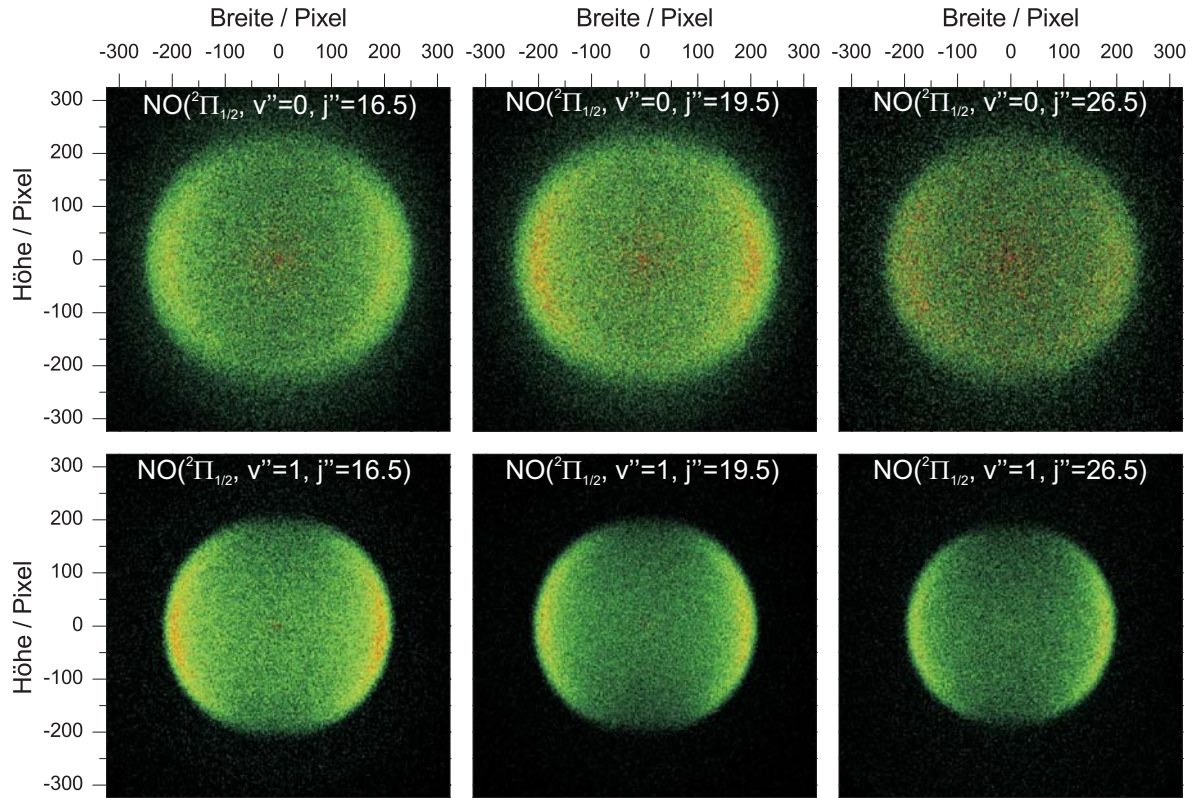


Abb. 8.24: Obere Zeile: Velocity-Map Ion-Images von $\text{NO}(^2\Pi_{1/2})$ -Fragmenten in unterschiedlichen Rotationszuständen des $\text{NO}(v''=0)$ -Kanals. Untere Zeile: Velocity-Map Ion-Images von $\text{NO}(^2\Pi_{1/2})$ -Fragmenten in unterschiedlichen Rotationszuständen des $\text{NO}(v''=1)$ -Kanals. Die Photolysewellenlänge betrug bei der Aufnahme aller Ion-Images 560 nm. Die Intensitätsfarbskala reicht von Schwarz (niedrig) über Grün und Gelb nach Rot (hoch).

Abbildung 8.24 (oben) zeigt drei Velocity-Map Ion-Images von $\text{NO}(^2\Pi_{1/2})$ -Fragmenten in unterschiedlichen Rotationszuständen des $\text{NO}(v''=0)$ -Kanals. Die Rotationsenergie nimmt dabei von links nach rechts von 482 cm^{-1} ($j''=16.5$) über 668 cm^{-1} ($j''=19.5$) auf 1219 cm^{-1} ($j''=26.5$) zu. Diese Ion-Images stellen die Differenz des Signals von 100000 Laserschüssen mit beiden Lasern und 100000 Laserschüssen ohne Photolyse laser dar. In der zweiten Zeile der Abbildung sind die entsprechenden Ion-Images des $\text{NO}(v''=1)$ -Kanals abgebildet. Sie zeigen das Resultat aus insgesamt 2000 Einzelbildern. Schon in den Rohdaten ist im $\text{NO}(v''=0)$ -Kanal eine deutlich breitere Geschwindigkeitsverteilung als im $\text{NO}(v''=1)$ -Kanal erkennbar. Durch Abel-Inversion mit der Matrix-Methode bzw. direktem Fit an die Rohdaten ergeben sich die 3d-

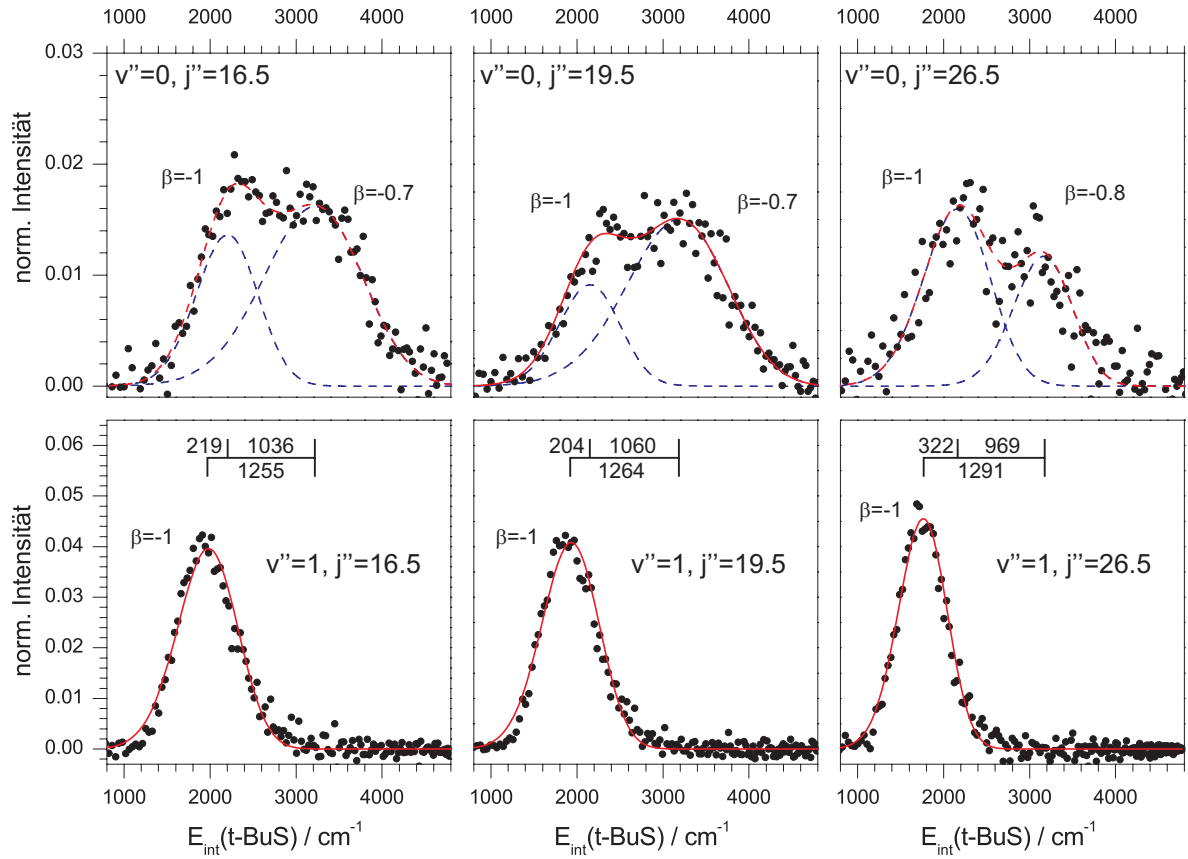


Abb. 8.25: Verteilung der inneren Energie der *t*-BuS-Gegenfragmente des NO($v''=0$)-Kanals (oben) und NO($v''=1$)-Kanals (unten) bei einer Photolysewellenlänge von 560 nm. Die Verteilungen wurden aus den Ion-Images in Abb. 8.24 durch Abel-Inversion mit der Matrix-Methode (schwarze Punkte) und direktem Fit (Linien) errechnet.

Geschwindigkeitsverteilungen. Daraus errechnet sich aufgrund von Energie- und Impulserhaltung die in Abb. 8.25 dargestellten Verteilungen der inneren Energie des *t*-BuS-Gegenfragments. Die Ion-Images des NO($v''=1$)-Kanals zeigen die in Abschnitt 8.5.3.1 beschriebene gaußförmige Geschwindigkeitsverteilung mit einer Halbwertsbreite in der Energieauftragung von etwa 800 cm^{-1} und einer Anisotropie von $\beta = -1$. Im Gegensatz dazu findet man für den NO($v''=0$)-Kanal eine bimodale Geschwindigkeitsverteilung, welche durch zwei Gauß-Kurven beschrieben werden kann. In der Energieauftragung zeigt die erste eine zum NO($v''=1$)-Kanal vergleichbare Halbwertsbreite von etwa 800 cm^{-1} und eine Anisotropie von $\beta = -1$. Die zweite Verteilung hingegen erscheint mit einer Halbwertsbreite um 1400 cm^{-1} erheblich breiter und zudem mit

$\beta \approx -0.8$ isotroper. Der Energieunterschied des Maximums in der Energieverteilung des NO($v''=1$)-Kanals zu den beiden Maxima des NO($v''=0$)-Kanals ist für die drei gemessenen Rotationszustände etwa gleich groß und beträgt ca. 250 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} , vgl. Energieleiter in den Graphen. Die Verhältnisse der Flächen unter beiden NO($v''=0$)-Verteilungen sind für alle drei gemessenen Rotationszustände unterschiedlich, d.h. die zugrundeliegenden Produktkanäle führen zu unterschiedlichen Besetzungen der Rotationszustände. Die Summe der Rotationsbesetzung beider Produktkanäle wurde mit Hilfe des 3d-REMPI-Spektrums in Abb. 8.22 bestimmt und ist in Abb. 8.23 (a) abgebildet. Im Unterschied zu den Ion-Images kann in den 3d-REMPI-Spektren nicht zwischen den beiden Verteilungsfunktionen unterschieden werden. Dies ist auf die geringe Intensität des S_1 -Signals, die oben beschriebene fehlerbehaftete Korrektur des S_3 -Signals und den geringen Geschwindigkeitsunterschied der zwei Verteilungsfunktionen zurückzuführen.

8.6 Photolyse im S_2 -Zustand

Die Photolyse nach Anregung von *t*-BuSNO in den S_2 -Zustand wurde bei einer Wellenlänge von 360 nm untersucht. Die 3d-REMPI-Spektren der NO-Fragmente sind in Abb. 8.26 (b) und (c) zusammen mit dem auf die maximale Geschwindigkeit reduzierten R - λ -Map (a) gezeigt. Die Spektren sind bezüglich der Intensität beider Laser normiert. Die NO-Fragmente entstehen ausschließlich im Schwingungsgrundzustand und wurden über den (0,0)-Schwingungsübergang nachgewiesen. Die Ursprünge der Rotationsbanden beider Spin-Bahn-Zustände von NO liegen bei etwa 226.2 nm ($^2\Pi_{1/2}$) und 226.9 nm ($^2\Pi_{3/2}$). Abbildung (e) zeigt das konventionelle REMPI-Spektrum, welches sich durch Summation über alle Spalten aus dem R - λ -Map bzw. α - λ -Map ergibt. Der Vergleich der Rotationsbanden im Diagramm (a) mit den Übergängen im geschwindigkeitsaufgelösten REMPI-Spektrum (b) lässt erkennen, dass bei der Photolyse beide Spin-Bahn-Zustände im NO-Fragment besetzt werden. Insbesondere im Bereich der Ursprünge der Rotationsbanden ist ein langsamer Beitrag im geschwindigkeitsaufgelösten REMPI-Spektrum erkennbar. Dieses Signal ist auf eine fehlerbehaftete Korrektur bezüglich der Fragmente aus der Photolyse von *t*-BuSNO im S_3 -Zustand zurückzuführen, verursacht durch den

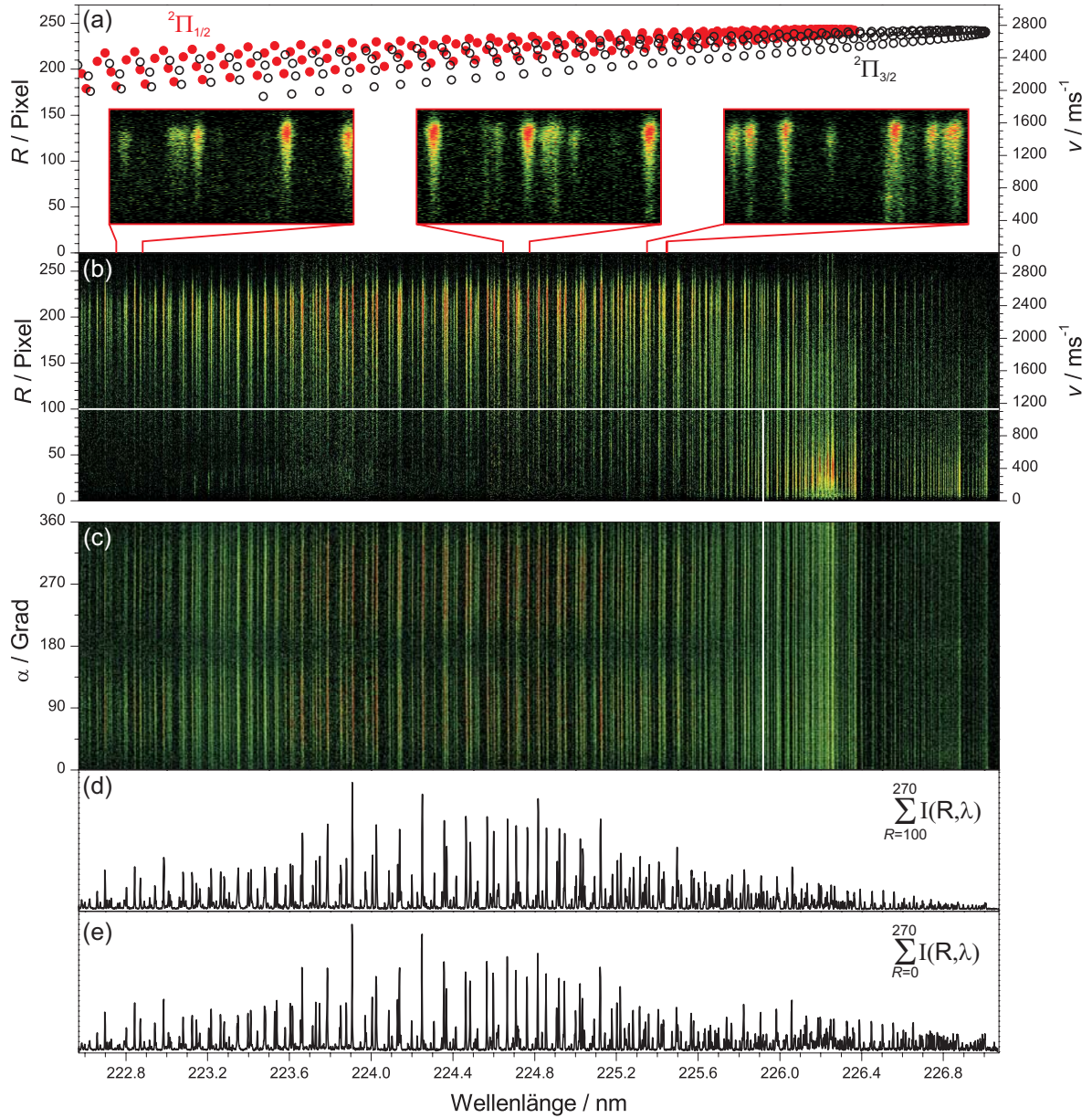


Abb. 8.26: Geschwindigkeitsaufgelöstes (b) und winkelaufgelöstes (c) 3d-REMPI-Spektrum der NO-Fragmente aus der Photolyse von *t*-BuSNO bei 360 nm. Drei Teilbereiche der geschwindigkeitsaufgelösten Darstellung sind vergrößert abgebildet. Die Intensitätsfarbskala reicht von Schwarz (niedrig) über Grün und Gelb nach Rot (hoch). Zusätzlich abgebildet ist das auf die maximalen Geschwindigkeit reduzierte R - λ -Map (a) und das 1d-REMPI-Spektrum (e). Das Spektrum (d) zeigt die Summe über alle Spalten oberhalb der weißen Linie in $I(R, \lambda)$.

REMPI-Laser. Im Gegensatz zu dem in Abb. 8.22 gezeigten 3d-REMPI-Spektrum ist dieses Signal im R - λ -Map gut vom Signal der wesentlich schnelleren NO-Fragmente aus der Photolyse im S_2 -Zustand ($v \approx 2400 \text{ ms}^{-1}$) abgegrenzt. Im geschwindigkeitsaufgelösten REMPI-Spektrum wird das Signal sofort als Artefakt erkannt und kann durch selektive Analyse abgetrennt werden. Hierzu zeigt Abb. 8.22 (d) das REMPI-Spektrum, welches aus der Summe über alle Spalten oberhalb der weißen Linie im R - λ -Map errechnet wurde. Wird das Artefakt im 3d-REMPI-Spektrum sofort erkannt, kann es im konventionellen REMPI-Spektrum (e) nicht identifiziert werden. Im Gegensatz zur S_1 -Photolyse muss bei der Aufnahme von 3d-REMPI-Spektren kein Kompromiss bezüglich der Intensität des Ionisationslasers eingegangen werden. Dahingehend wurde der REMPI-Prozess bei den Experimenten vollständig gesättigt. Verglichen mit der Photolyse im S_1 -Zustand zeigt das winkelaufgelöste REMPI-Spektrum (c) ein invertiertes Intensitätsmuster mit Maxima bei $\alpha = 0^\circ$, 180° und 360° und Minima bei 90° und 270° , d.h. einen positiven Anisotropieparameter. Das Übergangsdipolmoment der ($S_0 \rightarrow S_2$)-Anregung liegt dementsprechend in der SNO-Ebene, was charakteristisch für einen ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergang ist.

Abbildung 8.27 (a) zeigt die Winkelverteilung der $\text{NO}(^2\Pi_{1/2}, v''=0, j''=35.5)$ -Fragmente. Durch Vergleich mit simulierten Intensitätsprofilen (schwarze Linien) ergibt sich ein Anisotropieparameter von $\beta = 1.2$. Im winkelaufgelösten REMPI-Spektrum in Abb. 8.27 (c) kann das Signal der S_3 -Photolyse nicht vom Signal der S_2 -Photolyse abgetrennt werden. Die Summe über alle Zeilen liefert daher einen verfälschten Anisotropieparameter von $\beta = 0.6$. Durch selektive Analyse aller rovibronischen Übergänge, welche im R - λ -Map keinen Beitrag aus der S_3 -Photolyse zeigen, ergibt sich aus dem α - λ -Map ein Anisotropieparameter von $\beta = 1.2 \pm 0.1$. Eine Abhängigkeit der Anisotropie vom rovibronischen Zustand der NO-Fragmente wird nicht beobachtet. Dies wird durch Velocity-Map Ion-Images einzelner Produktkanäle bestätigt. Das vertikale Intensitätsprofil des $\text{NO}(^2\Pi_{1/2}, v''=0, j''=35.5)$ -Kanals im geschwindigkeitsaufgelösten REMPI-Spektrum kann durch eine gaußförmige 3d-Geschwindigkeitsverteilung mit einer Halbwertsbreite von 300 ms^{-1} beschrieben werden, siehe Abb. 8.27 (b). Ebenso wie der Anisotropieparameter ist dieser Wert im R - λ -Map für alle rovibronischen Übergänge konstant.

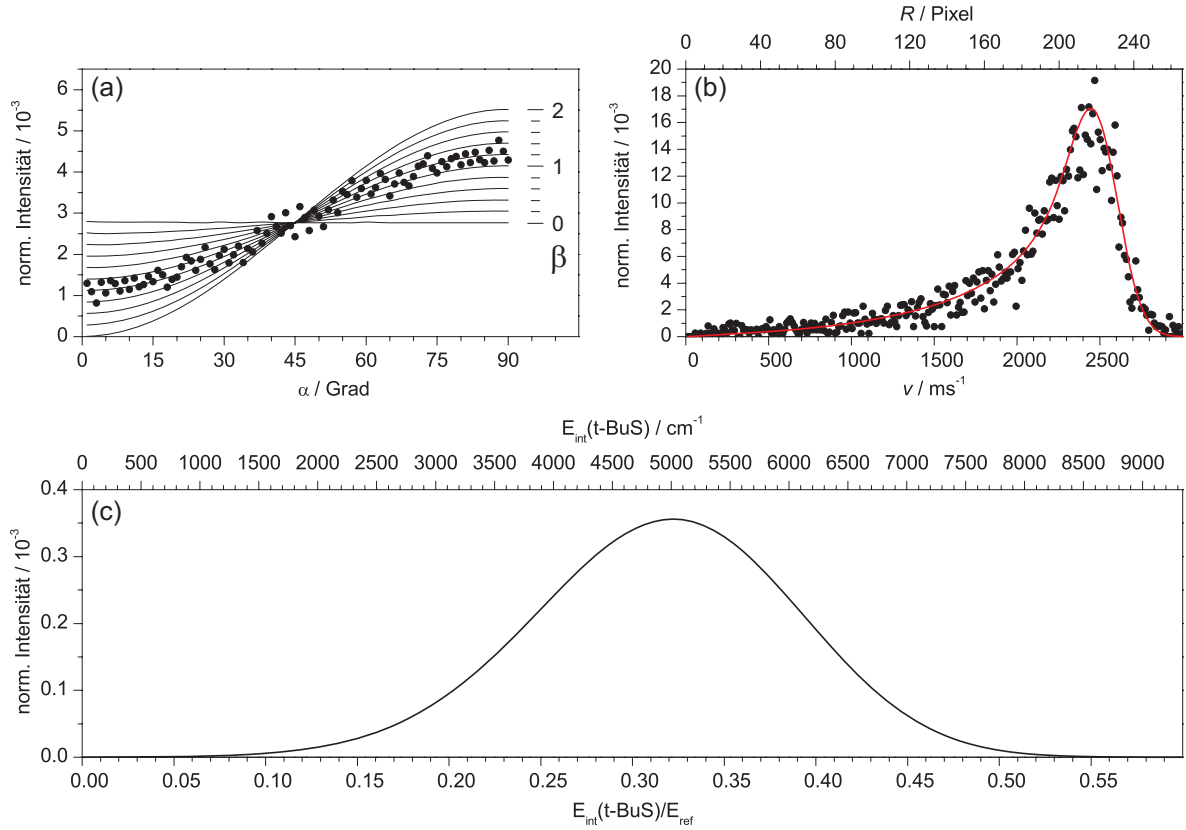


Abb. 8.27: (a): Aus den Ion-Maps in Abb. 8.26 (b) und (c) erhaltene normierte Winkelverteilung $I_N(\alpha)$ (a) und Geschwindigkeitsverteilung $I_N(R)$ (b) der $\text{NO}(^2\Pi_{1/2}, v''=0, j''=35.5)$ -Fragmente (schwarze Punkte). Die rote Kurve in (b) zeigt eine Simulation mit einer gaußförmig angenommenen 3d-Geschwindigkeitsverteilung. (c) Aus der Simulation in (b) gewonnene Verteilung der inneren Energie des t -BuS-Gegenfragments.

Aufgrund von Energie- und Impulserhaltung errechnet sich aus der Geschwindigkeitsverteilung die Verteilung der inneren Energie des Gegenfragments t -BuS in Abb. 8.27 (c). Die Auftragung zeigt als Abszisse die absolute Energie (oben) und den Anteil an der Referenzenergie (unten). Die Referenzenergie bezeichnet die Exzessenergie abzüglich der inneren Energie des NO-Fragments und beträgt 15607 cm^{-1} . Zur Berechnung wurde eine Dissoziationsenergie von 10000 cm^{-1} angenommen. Bezüglich des Anteils der inneren Energie an der Referenzenergie ist die Verteilungsfunktion denen der S_1 -Photolyse in den Abb. 8.15 und 8.19 sehr ähnlich.

Der globale Fit an das geschwindigkeitsaufgelöste REMPI-Spektrum liefert die lückenlose Besetzungsverteilung der Rotationszustände in Abb. 8.28 (links). Für den Fit wur-

de die Halbwertsbreite der gaußförmigen Geschwindigkeitsverteilungen (300 ms^{-1}), der Anisotropieparameter (1.2) und die Linienbreite des Lasers (0.2 cm^{-1}) vorgegeben. Um die vielen rovibronischen Übergänge im Spektrum trennen zu können, wurde für jeden der vier unterscheidbaren Rotationszweige eines Schwingungs- und Spin-Bahn-Zustands von NO die gleiche Rotationsverteilung angenommen. Um möglicherweise auftretende Besetzungsunterschiede der beiden Λ -Dublett-Zustände zu berücksichtigen, ist deren relative Gesamtintensität variabel. Die NO-Fragmente zeigen eine monomodale Besetzung der Rotationszustände zwischen $j''=18.5$ und $j''=55.5$ mit dem Maximum um $j''=36.5$. Im Gegensatz zur S_1 -Photolyse beträgt das Besetzungsverhältnis ${}^2\Pi_{1/2} : {}^2\Pi_{3/2}$ der beiden Spin-Bahn-Zustände von NO 1.4:1, was mit [189] sehr gut übereinstimmt. Wird die Rotationsenergie auf die Referenzenergie skaliert, ist die Verteilung sehr ähnlich denen der S_1 -Photolyse in Abb. 8.17 und 8.21. Die Aufteilung der Referenzenergie in kinetische Energie der Fragmente und Rotationsenergie von NO in Abb. 8.28 (rechts) ist denen der S_1 -Photolyse ebenfalls sehr ähnlich. Die Zunahme der Rotationsenergie wird zu 60 % aus der kinetischen Energie und zu 40 % aus der inneren Energie der t -BuS-Gegenfragmente kompensiert. Alle vier Rotationszweige eines Spin-Bahn-Zustands von NO sind gleich intensiv. Die Photolyse führt daher zu keiner bevorzugten Besetzung einer der beiden Λ -Dublett-Zustände.

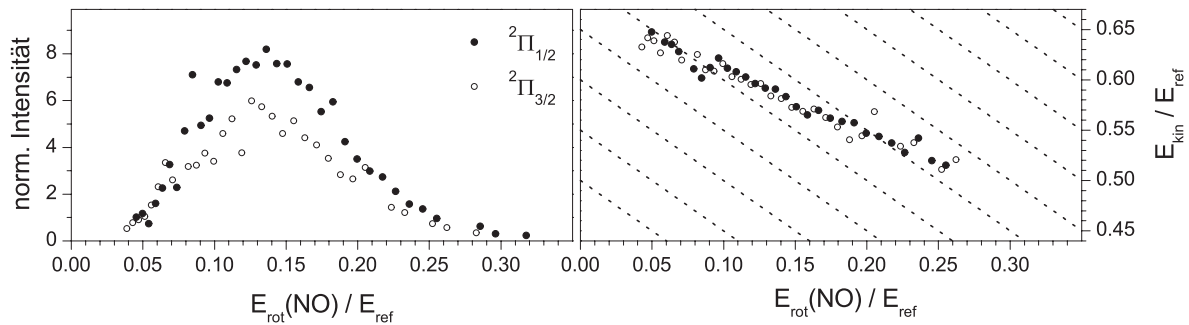


Abb. 8.28: Links: Verteilung der Rotationsenergie der $\text{NO}(v''=0)$ -Fragmente aus der Photolyse von t -BuSNO im S_2 -Zustand bei 360 nm. Rechts: Energieaufteilung zwischen kinetischer Energie und Rotationsenergie der NO-Fragmente. $\text{NO}({}^2\Pi_{1/2})$ und $\text{NO}({}^2\Pi_{3/2})$ sind durch volle und offene Symbole gekennzeichnet.

8.7 Zusammenfassung und Diskussion

In dieser Arbeit wurden mit Hilfe der 3d-REMPI-Spektroskopie, der 3d-Produktausbeute-Spektroskopie und dem konventionellen Velocity-Map Ion-Imaging die Photolyse von *t*-BuSNO in den ersten beiden angeregten Singulett-Zuständen untersucht. Dabei wurde eine Fülle an Daten gewonnen, deren Gesamtheit eine Interpretation der Photolyseprozesse zulassen. Wie in Kapitel 8.1 beschrieben, liegt *t*-BuSNO in zwei Rotationsisomeren vor, der *cis*-Form und der *trans*-Form (III und IV in Abb. 8.1). Aufgrund sterischer Effekte ist die *trans*-Form gegenüber der *cis*-Form stark bevorzugt und liegt im thermodynamischen Gleichgewicht bei Raumtemperatur zu etwa 90 % vor. Es wird allgemein angenommen, dass durch Abkühlung mittels Düsenstrahlexpansion der thermodynamische Zustand vor der Expansion eingefroren wird. Die nachfolgend diskutierten Ergebnisse sollten daher im wesentlichen die Photolyse der *trans*-Konfiguration zeigen. Ein Beitrag der *cis*-Konfiguration ist zwar nicht auszuschließen, anhand der Messungen aber nicht isoliert ersichtlich.

S₁-Photolyse In Abbildung 8.29 sind die Ergebnisse zur Photolyse von *t*-BuSNO im S₁-Zustand in Form eines Energiediagramms zusammengefasst. In der linken Hälfte sind die Produktausbeutespektren der NO(²Π_{1/2}, v''=0, j''=19.5)- und der NO(²Π_{1/2}, v''=1, j''=19.5)-Fragmente in ein Energiediagramm von *t*-BuSNO im S₁-Zustand transformiert. Die rechte Hälfte der Auftragung zeigt die Schwingungs- und Rotationsniveaus der NO-Fragmente. Die Abstände der Energieniveaus von *t*-BuSNO im S₁-Zustand zu den Energieniveaus von NO sind bezogen auf eine Dissoziationsenergie von 10000 cm⁻¹. Diese wurde mit Hilfe von Velocity-Map Ion-Images aus der Verteilung der kinetischen Energie der Photolysefragmente bestimmt und stellt eine Obergrenze dar. Gemäß dieser Dissoziationsenergie liegt der elektronische Ursprung des S₁-Zustands von *t*-BuSNO energetisch über dem dritten Schwingungsniveau von NO. Trotzdem wird nach Anregung des *t*-BuSNO in die Resonanzen des ersten Absorptionstripels (Bereich von 0 cm⁻¹ bis 1330 cm⁻¹ im S₀→S₁ Übergang) ausschließlich NO(v''=0) gebildet. Werden hingegen die Resonanzen des zweiten Absorptionstripels (1330 cm⁻¹ bis etwa 2580 cm⁻¹) angeregt, wird überwiegend NO(v''=1) gebildet, nur ein kleiner Anteil wird in v''=0

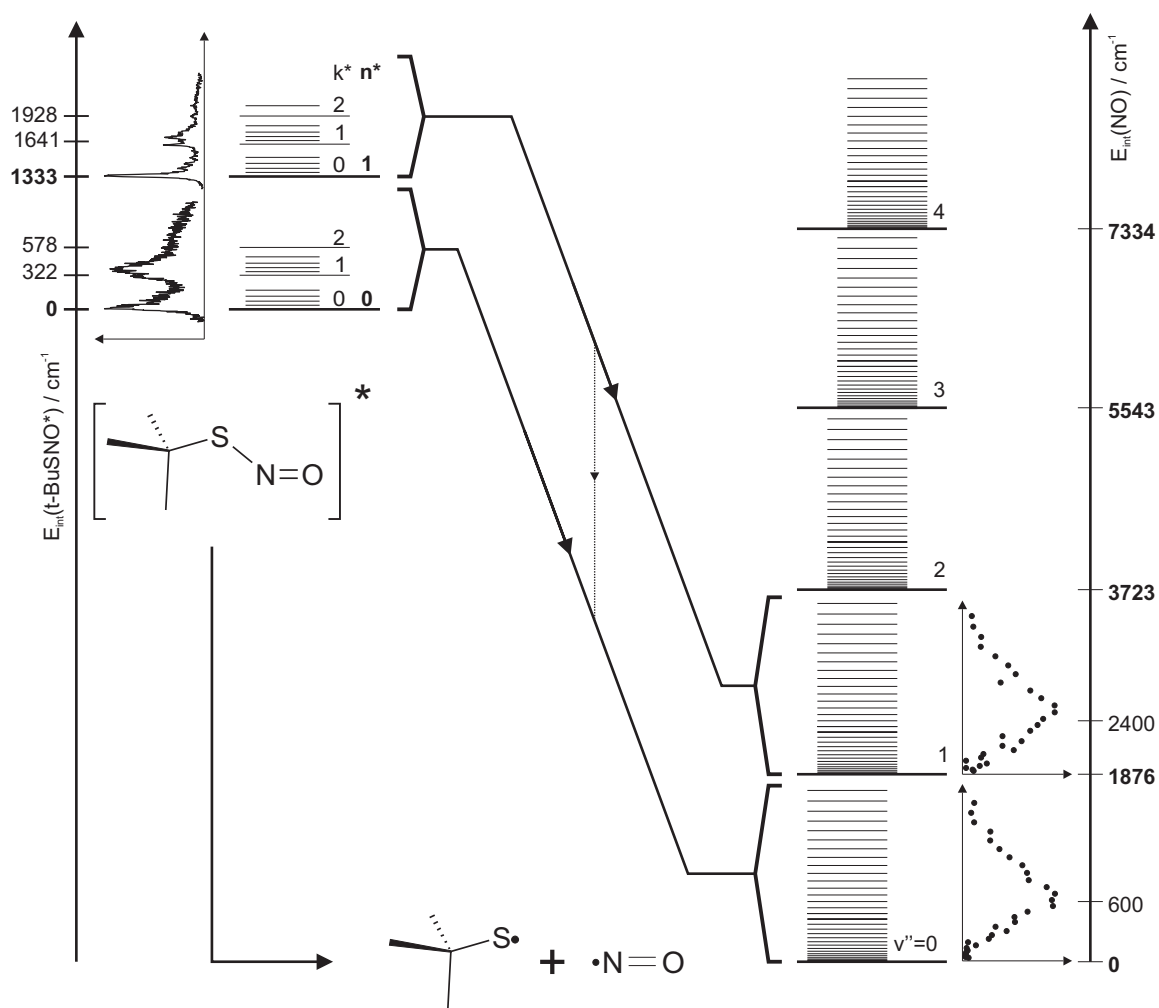


Abb. 8.29: Energiediagramm für die Dissoziation von *t*-BuSNO in NO und *t*-BuS. Die Resonanzen in den Produktausbeutespektren von *t*-BuSNO (obere linke Ecke) zeigen die Energieniveaus von *t*-BuSNO innerhalb des S_1 -Zustands (horizontale Linien). Die Schwingungs- und Rotationsniveaus der NO-Fragmente sind auf der rechten Seite dargestellt. Zusätzlich sind zwei experimentell erhaltene Besetzungsverteilungen der Rotationszustände gezeigt (untere rechte Hälfte). Die experimentell bestimmten Photolysekanäle sind durch die Linien, welche die Energieniveaus von *t*-BuSNO und NO verbinden, gekennzeichnet.

nachgewiesen. Keine der anderen energetisch möglichen Schwingungszustände von NO konnte nachgewiesen werden. Dieses Verhalten kann nur mit einem direkten Dissoziationsprozess erklärt werden. Die Resonanz im Produktausbeutespektrum mit einer Energie von 1333 cm^{-1} über dem Ursprung wird der NO-Streckschwingung im S_1 -Zustand von *t*-BuSNO ($n^*=1$) zugeordnet. Während des Bindungsbruchs bleibt diese Streck-

schwingung erhalten und führt zu NO-Fragmenten im ersten angeregten Schwingungszustand ($v''=1$). Das schwache $\text{NO}(v''=0)$ -Signal aus der Photolyse bei 560 nm ($n^*=1$) zeigt, dass der NO-Rest in seltenen Fällen seine Schwingungsenergie beim Bindungsbruch abgibt. Wie anhand der bimodalen Verteilung der inneren Energie des *t*-BuS-Gegenfragments in Abb. 8.25 zu sehen, kann dies über zwei Kanäle erfolgen. Im ersten Kanal wird die Schwingungsenergie vollständig in kinetische Energie der Fragmente umverteilt. Der zweite Kanal führt demgegenüber hauptsächlich zu einer Anregung der inneren Freiheitsgrade des *t*-BuS-Gegenfragments (IVR), nur ein geringer Anteil der Schwingungsenergie geht in kinetische Energie über. Den schwingungslosen NO-Fragmenten stehen dementsprechend „heißere“ *t*-BuS-Fragmente gegenüber. Die zusätzlichen Resonanzen im Produktausbeutespektrum erklären sich durch weitere an die NO-Streckschwingung gekoppelte niederfrequente Schwingungsmoden. Augenfällig sind die in Abb. 8.29 mit k^* bezeichneten Resonanzen mit einem Energieabstand von etwa 320 cm^{-1} und 580 cm^{-1} zu $n^*=0$ und 1. Im UV-Spektrum in Abb. 8.6 verursacht diese Mode die Tripelstruktur innerhalb der Resonanzen der NO-Streckschwingung. Die S_1 -Bande von *t*-BuSNO ist ähnlicher der T_1 -Bande von ClNO in Abb. 2.6 (Mitte). Hier ist die ClNO-Biegeschwingung für die Tripelstruktur innerhalb der NO-Streckschwingung verantwortlich [3, 54]. Anders als im dreiatomigen ClNO sind im *t*-BuSNO jedoch auch andere Moden wie z.B. Torsionsmoden als Verursacher denkbar.

Den Einfluss der Anregung der Schwingungsmoden auf die Dynamik der Photolyse von *t*-BuSNO im S_1 -Zustand spiegelt die Abhängigkeit des 3d-REMPI-Spektrums von der Wellenlänge des Photolyselasers wider. Wie z.B. in den Abbildungen 8.17 und 8.21 zu sehen, hat die zusätzliche Anregung alleine der NO-Streckschwingung (560 nm, $n^*=1$) faktisch keinen Einfluss auf den Photolyseprozess. Der einzige Unterschied zur Photolyse bei 605 nm ($n^*=0$) ist die Bildung schwingungsangeregter NO-Fragmente, während alle anderen Größen, wie die Besetzungsverteilung der Rotationszustände von NO, die Anisotropie, die Energieaufteilung der verfügbaren Exzessenergie oder die Verteilung der inneren Energie des Gegenfragments, unbeeinflusst bleiben. Im Gegensatz dazu wird nach Anregung aller anderen Schwingungsmoden ein mehr oder weniger starker Einfluss auf die Dynamik der Photolyse in den 3d-REMPI-Spektren ersichtlich.

Den größten Einfluss zeigt die Anregung der in Abb. 8.29 mit k^* bezeichneten Mode. Hier nimmt die Breite der Besetzungsverteilung der NO-Rotationszustände sowie die Breite der Verteilung der inneren Energie des t -BuS-Gegenfragments mit zunehmender Anregung zu. Im Gegenzug nimmt die Anisotropie ab. Diese Beobachtungen sind bei klassischer Betrachtung mit den Auswirkungen einer zunehmenden Anregung der SNO-Biegeschwingung konsistent. Wird im NO($v''=0$)-Kanal der Photolyse bei 560 nm ($n^* = 1$ in Abb. 8.25) die zusätzliche Energie der NO-Schwingung vollständig auf die kinetische Energie der Photolysefragmente übertragen, ist die Geschwindigkeitsverteilung der Fragmente in ihrer Breite und Anisotropie identisch zu der des konkurrierenden NO($v''=1$)-Kanals. Wird hingegen ein Großteil der NO-Schwingungsenergie (80 %) auf die innere Freiheitsgrade des t -BuS-Gegenfragments verteilt, nimmt auch hier die Breite der Geschwindigkeitsverteilung zu und die Anisotropie ab. In der rechten Spalte der Abbildungen 8.17 und 8.21 zeigt die Steigung in den Graphen den Einfluss der Photolyseenergie auf die Verteilung der überschüssigen Exzessenergie zwischen kinetischer Energie und innerer Energie der Photolysefragmente. Die Abnahme der Steigung mit zunehmender Photolyseenergie wird dabei durch die Zunahme der Referenzenergie bestimmt. Der absolute Betrag der kinetischen Energie ist nahezu unbeeinflusst von der Referenzenergie, während sich die Energieaufteilung zwischen den inneren Freiheitsgraden der beiden Photolysefragmente ändert.

Bei der Photolyse im S_1 -Zustand wird eine Anisotropie mit stark negativem Anisotropieparameter gemessen. Dies bedeutet, dass das Übergangsdipolmoment senkrecht auf der SNO-Ebene steht. Somit handelt es sich bei der Anregung in den S_1 -Zustand von t -BuSNO um einen ($n \rightarrow \pi^*$)-Übergang. Die Abnahme der Anisotropie mit zunehmender Photolyseenergie innerhalb eines Absorptionstripels ist primär auf die zusätzliche Anregung innerer Freiheitsgrade des t -BuSNO-Gerüsts zurückzuführen und nicht in einer Zunahme der Lebensdauer des angeregten Zustands begründet. Die durchschnittliche spektrale Halbwertsbreite der Übergänge in den 3d-Produktausbeutespektren beträgt etwa 30 cm^{-1} . Mit Gleichung (2.29) errechnet sich damit eine Lebensdauer von etwa 180 fs. Diese Lebensdauer ist um etwa das zwanzigfache länger als die des MeSNO (10 fs) [201]. Dies erklärt die Unterschiede der S_1 -Bande beider UV-Spektrum. Bei MeSNO

zeigt die S_1 -Bande lediglich die Resonanzen der energiereichen NO-Streckschwingung. Bei t -BuSNO werden aufgrund der erheblich längere Lebensdauer weitere niederenergetische Moden sichtbar.

S_2 -Photolyse Für die Photolyse im S_2 -Zustand wurde t -BuSNO bei 360 nm angeregt. Im Vergleich zur S_1 -Photolyse bei 605 nm stehen damit weitere 11250 cm^{-1} Exzessenergie zur Verfügung, welche zusätzlich auf die möglichen energetischen Freiheitsgrade der Photolysefragmente umverteilt wird. Im Mittel fließt davon 60 % in kinetische Energie, 25 % in innere Energie der t -BuS-Gegenfragmente und 15 % in Rotationsenergie der NO-Fragmente. Eine Anregung der NO-Schwingung wird nicht beobachtet. Durch die Zunahme der kinetischen Energie nimmt die Geschwindigkeit der NO-Fragmente in den 3d-REMPI-Spektren um etwa 65 % zu. Das Maximum in der Rotationsverteilung verschiebt sich von $j'' \approx 19.5$ (S_1) zu $j'' \approx 36.5$ (S_2). Werden wie in Abb. 8.28 die absoluten Energiebeiträge gegen die Referenzenergie aufgetragen, ist sowohl die Energieaufteilung als auch die Verteilung der NO-Rotationsenergie denen der S_1 -Photolyse bei 605 nm oder 560 nm verblüffend ähnlich, vgl. Abb. 8.17 und 8.21. Im Gegensatz zur Photolyse im S_1 -Zustand wird bei der Photolyse im S_2 -Zustand ein positiver Anisotropieparameter gefunden. Damit handelt es sich bei der Anregung in den S_2 -Zustand von t -BuSNO um einen $(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Übergang. Ebenso wie für die Photolyse im S_1 -Zustand weisen alle experimentell bestimmten Daten, wie die gaußförmige Besetzung der Rotationszustände oder der hohe Anisotropieparameter, auf einen direkten Photolyseprozess auf einer entlang der Bindungskordinate repulsiven Potentialfläche hin.

Im Vergleich zu einer früheren Untersuchungen der Photolyse von t -BuSNO im S_2 -Zustand, in welcher die Besetzung der inneren Freiheitsgrade der NO-Fragmente mit Hilfe von LIF-Spektren bestimmt wurde [189], können mit den hier gezeigten 3d-REMPI-Spektren wesentlich genauere Einblicke in den Photolysemechanismus gewonnen werden. Der wesentliche Vorteil von 3d-REMPI-Spektren gegenüber LIF-Spektren ist die zusätzliche Aufnahme der Geschwindigkeitsverteilung der Photolysefragmente. Zudem werden alle Messartefakte, wie z.B. Signale aus der thermischen Dissoziation oder Beiträge aus Photolyseprozessen in anderen elektronischen Zuständen, sofort er-

kannt. Wie für die S_2 -Photolyse demonstriert, können diese Signale im Gegensatz zum LIF-Experiment vor der Auswertung abgetrennt werden. Zudem ist die Detektion von Ionen wesentlich empfindlicher als die Aufnahme von Fluoreszenz.

9 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde für die Untersuchung von Photolysereaktionen unter Nachweis molekularer Fragmente die Velocity-Map Ion-Imaging (VMII) Technik auf die 3d-REMPI-Spektroskopie erweitert. Diese zeichnet rotationsaufgelöste REMPI-Spektren der molekularen Fragmente mit der zusätzlichen Information ihrer Geschwindigkeits- und Winkelverteilung auf. Obwohl sich die Messzeit nicht von der gewöhnlicher REMPI-Spektren unterscheidet, enthalten die 3d-REMPI-Spektren alle Informationen, welche bei konventioneller Datenaufnahme erst aus den VMI-Images jedes einzelnen rovibronischen Fragmentzustands gewonnen werden.

Dies wurde mit der UV-Photolyse des ausführlich untersuchten Modellsystems NO_2 unter Nachweis des NO-Fragments demonstriert. In einem Ein-Laser-Experiment konnte erstmals die Besetzung der Rotationszustände in den ersten beiden Schwingungsniveaus, getrennt nach den vier elektronischen Produktkanälen $\text{NO}(^2\Pi_{1/2}) + \text{O}(^1\text{D})$, $\text{NO}(^2\Pi_{3/2}) + \text{O}(^1\text{D})$, $\text{NO}(^2\Pi_{3/2}) + \text{O}(^3\text{P}_J)$ und $\text{NO}(^2\Pi_{1/2}) + \text{O}(^3\text{P}_J)$, lückenlos bestimmt werden. In Übereinstimmung mit Literaturdaten [7] zeigen die dominanten Produktkanäle mit $\text{O}(^1\text{D})$ als Gegenfragment in $v=0$ eine monomodale und in $v=1$ eine bimodale Rotationsverteilung. Entgegen den Schlussfolgerungen der Analyse der VMI-Images der $\text{O}(^3\text{P}_J)$ -Fragmente in [133,149] weisen die zugehörigen NO-Fragmente jedoch keine monomodale Rotationsverteilung auf. Auch zeigen sie keine bimodale Verteilung, wie aus einem REMPI-Spektrum und zusätzlich aufgezeichneten VMI-Images der NO-Fragmente abgeleitet wurde [6]. Für $\text{NO}(v=0)$ treten stattdessen in beiden Spin-Bahn-Zuständen multimodale Verteilungen mit sechs Maxima im Abstand von etwa 10 Rotationsquantenzahlen auf. Diese Struktur wiederholt sich in höheren Schwingungsniveaus. Hier zeigt sich ganz deutlich der Vorteil der neuen Messmethode, die eine

lückenlose Analyse der Zustandsverteilung der NO-Fragmente unter Berücksichtigung aller Rotationszweige ermöglicht. Das hier durchgeführte Ein-Laser-Experiment erlaubt keine modenselektive Photolyse der NO₂-Moleküle. Dies erfordert ein Experiment, in welchem Photolyse und Ionisation mit zwei separaten Lasern ausgeführt werden. Unter diesen Bedingungen können auch 3d-Produktausbeutespektren aufgezeichnet werden. Würden dann die NO-Fragmente mittels 2+1 REMPI über den $^2\Sigma^+$ -Zwischenzustand ionisiert, kann bei fixer Ionisationswellenlänge die gesamte Geschwindigkeitsverteilung des ausgewählten Fragmentzustands gemessen werden.

Mit Hilfe der 3d-REMPI-Technik wurde erstmals eine Feinstruktur in der S₀→S₁-Bande von *t*-Butylthionitrit beobachtet. Die Photolyse aus dem S₁-Zustand konnte folglich modenselektiv durchgeführt werden. Der Einfluss einer als NO-Streckschwingung und einer als SNO-Biegeschwingung identifizierten Mode auf die NO-Fragmentverteilungsfunktionen sind mit klassisch mechanistischen Modellen erklärbar. Die Verteilung der inneren Energie und der kinetischen Energie der Photolysefragmente zeigen einen direkten Photolyseprozess auf repulsiven Potentialkurven. Dementsprechend ist die Geschwindigkeitsverteilung der Fragmente anisotrop, mit einem stark negativen Anisotropieparameter. Dies deutet auf einen (nπ*)-Übergang hin. Ebenfalls untersucht wurde die Photolyse nach Anregung in die S₀→S₂-Bande nahe an deren Maximum. Alle experimentell bestimmten Größen, wie die Verteilung der Überschussenergie auf die Freiheitsgrade der Fragmente oder die Anisotropie der Geschwindigkeitsverteilung, sprechen für einen direkten Photolyseprozess. Dabei ist die prozentuale Verteilung der Überschussenergie identisch zur S₁-Photolyse. Der Anisotropieparameter ist positiv, was charakteristisch für einen (ππ*)-Übergang ist.

Interessant wäre es, die 3d-REMPI-Spektroskopie auf Systeme wie Nitrosylcyanid (NCNO), Salpetrige Säure (HONO) oder ähnliche vieratomige Moleküle anzuwenden. Bei der Photolyse entstehen jeweils zwei zweiatomige Fragmente mit einer überschaubaren Anzahl innerer Freiheitsgrade, wobei beide Fragmente mittels REMPI zustandsselektiv ionisiert werden können. Die 3d-REMPI-Spektren beider Fragmente sollten dann in eindeutiger Weise die Energieumverteilung während des Bindungsbruchs zeigen. Dies sind wichtige Daten zur Prüfung theoretischer Modelle.

Die 3d-REMPI-Technik erfordert lediglich eine Modifikation in der Datenaufnahme, weswegen sie sehr einfach in jedes Imaging Experiment implementiert werden kann. Besonders Erfolg versprechend erscheint hierbei die Kombination mit den Slicing-Techniken [32–38], wodurch eine direkte Messung der rotationsaufgelösten Geschwindigkeitsverteilungen möglich wird.

A Tabellen

Tab. A.1: Durch Photoelektronenrückstoß induzierte Geschwindigkeiten für einige gebräuchliche REMPI-Prozesse [46].

Produkt	Ionisationswellenlänge / nm	REMPI-Schema	Geschwindigkeit / ms^{-1}
H	243	$2 + 1$	425
O	226	$2 + 1$	20
NO	226	$1 + 1$	14
Br	260	$2 + 1$	6.5
I	271	$2 + 1$	5

Tab. A.2: Logiktablelle des Kontrollsystems der Apparatur: 0 = Fehler/Aus, 1 = OK/An.

	SS1		SS2		DS1		DS2		DS3		DS4		TS		FS		WS		NA	
	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0
P1	1	0											1	0	1	0	1	0	1	0
P2	1	0	1	0	1	0							1	0	1	0	1	0	1	0
P3	1	0			1	0							1	0	1	0	1	0	1	0
P4													1	0	1	0	1	0	1	0
P5							1	1					1	0	1	0	1	0	1	0
P6							1	0					1	0	1	0	1	0	1	0
P7							1	0					1	0	1	0	1	0	1	0
P8													1	0	1	0	1	0	1	0
P9											1	0	1	0	1	0	1	0	1	0
MV1(A)	1	0			1	0							1	0	1	0	1	0	1	0
MV2(A)	1	0			1	0			1	0			1	0	1	0	1	0	1	0
MV3(A)							1	0	1	0			1	0	1	0	1	0	1	0
MV4(A)	1	0			1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0
MV5(A)											1	0	1	0	1	0	1	0	1	0
WW													1	0	1	0	1	0	1	0
IL	1	0			1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0
AGC1													1	0	1	0	1	0	1	0
AGC2													1	0	1	0	1	0	1	0

Tab. A.3: Parameter zur Berechnung der mittleren Leuchtfleckform eines Ereignisses auf dem CCD-Sensor der Kamera mittels Gleichung 6.3.

U_A	U_{MCP}	A_1	σ_1	A_2	σ_2
[kV]	[kV]	[counts·Pixel ²]	[Pixel]	[counts·Pixel ²]	[Pixel]
0.5	1.4	41±1	0.816±0.006	35±1	2.13±0.05
0.5	1.45	61±1	0.838±0.005	48±1	2.24±0.05
0.5	1.5	64±1	0.858±0.05	74±2	2.32±0.05
0.5	1.55	164±2	0.868±0.005	128±3	2.4±0.05
0.5	1.6	330±4	0.902±0.005	258±5	2.53±0.05
0.5	1.65	496±7	0.909±0.005	406±8	2.53±0.05
0.5	1.7	872±11	0.975±0.006	737±15	2.82±0.06
1.5	1.4	58±1	0.926±0.006	45±1	2.99±0.08
1.5	1.45	83±1	0.851±0.005	68±1	2.4±0.05
1.5	1.5	152±2	0.897±0.005	119±3	2.63±0.06
1.5	1.55	249±3	0.87±0.005	199±4	2.51±0.05
1.5	1.6	446±6	0.898±0.005	373±8	2.59±0.06
1.5	1.65	722±9	0.936±0.005	608±12	2.72±0.05
1.5	1.7	1171±17	0.988±0.006	1080±22	2.86±0.05
2	1.4	51±1	0.869±0.006	46±1	2.5±0.06
2	1.45	98±1	0.892±0.005	81±2	2.57±0.05
2	1.5	166±2	0.89±0.005	127±3	2.58±0.05
2	1.55	310±4	0.895±0.005	245±5	2.59±0.05
2	1.6	557±7	0.932±0.005	457±10	2.73±0.06
2	1.65	868±11	0.949±0.005	750±14	2.74±0.05
2	1.7	1379±18	1.005±0.006	1242±23	2.9±0.05
3	1.4	75±1	0.917±0.006	58±1	2.72±0.07
3	1.45	134±2	0.902±0.005	102±2	2.64±0.06
3	1.5	261±4	0.889±0.006	212±5	2.54±0.06
3	1.55	453±6	0.926±0.006	371±8	2.74±0.06

U_A	U_{MCP}	A_1	σ_1	A_2	σ_2
[kV]	[kV]	[counts·Pixel ²]	[Pixel]	[counts·Pixel ²]	[Pixel]
3	1.6	812±10	0.973±0.006	681±14	2.88±0.06
3	1.65	1226±15	1.01±0.005	1076±20	2.96±0.06
3	1.7	1923±24	1.075±0.006	1823±33	3.2±0.06

Tab. A.4: Tabelle zur Kalibrierung der Velocity-Map Ion-Imaging Apparatur mit Hilfe der gemessenen NO-Fragmentverteilungen aus der Photolyse von NO₂ in NO(²Π_{1/2,3/2}, v''=0, j'') und O(¹D). Weiteres siehe Abschnitt 6.3.

E_{Ph}/cm^{-1}	$E_{int}^{NO}/\text{cm}^{-1}$	$v_{rms}^{NO}/\text{ms}^{-1}$	U_A/cm^{-1}	$r_{rms}^{NO}/\text{Pixel}$	k/Pixel^{-1}
44227.8	745.3	821.3	500	231.6	8.845E-5
44722.9	2292.5	628.7	500	175.8	8.919E-5
44737.5	3022.0	441.1	500	122.8	8.959E-5
44839.0	3022.0	471.9	500	131.6	8.944E-5
44510.7	1991.2	644.2	2000	91.5	8.779E-5
44227.8	221.2	912.7	500	255.9	8.895E-5
44289.9	226.3	915.2	500	255.7	8.926E-5
44257.1	421.9	885.8	500	247.8	8.916E-5
44275.8	542.5	869.5	500	243.1	8.920E-5
44321.1	179.3	933.1	500	260.7	8.926E-5
44319.9	823.9	830.2	500	232.2	8.917E-5
44319.3	1548.2	697.1	500	195.2	8.907E-5

B 3d-REMPI-Spektren von t-BuSNO

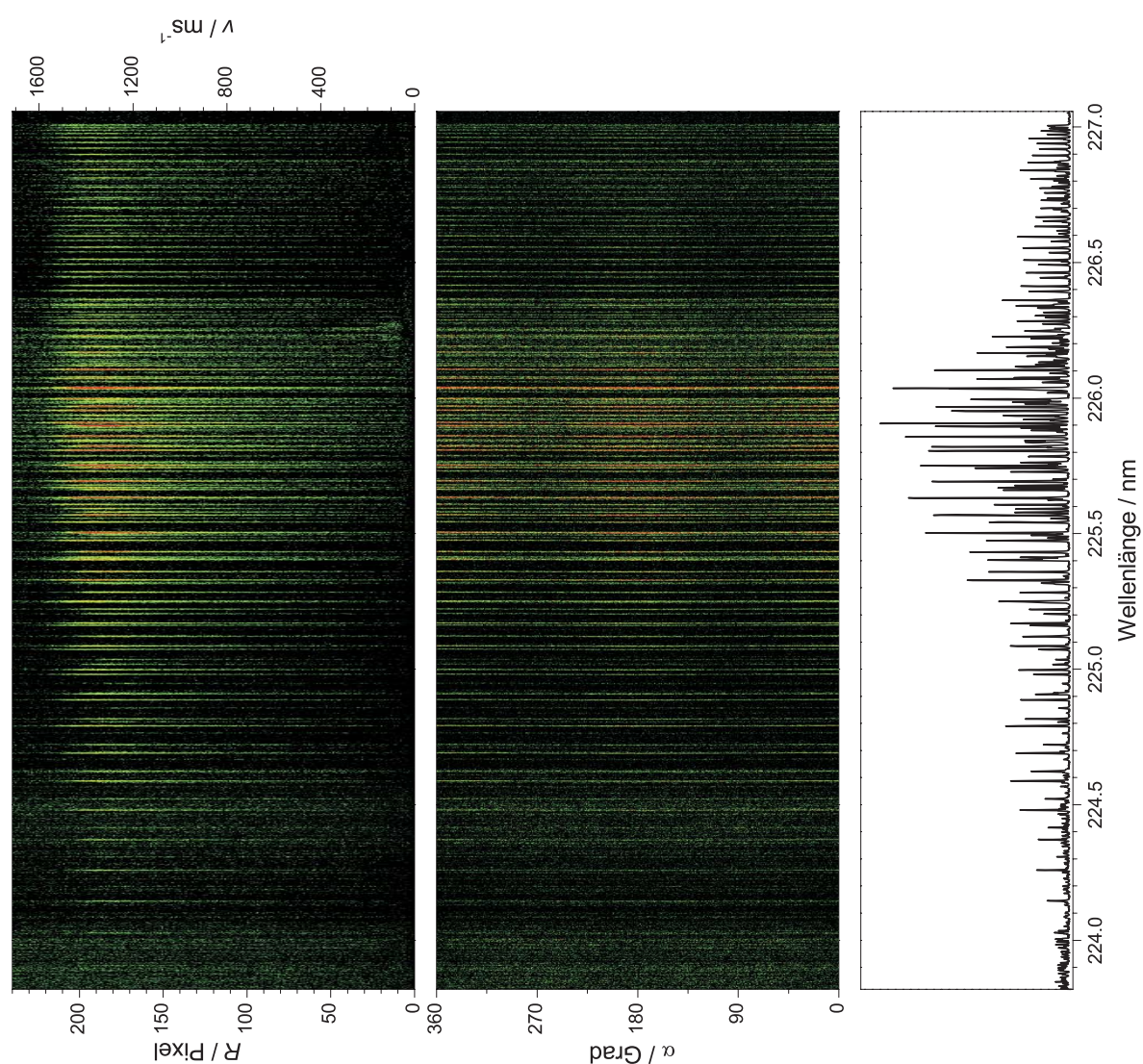


Abb. B.1: 3d-REMPI-Spektrum der NO-Fragmenten aus der Photolyse von t-BuSNO bei 602 nm. Die Intensitätsfarbskala reicht von Schwarz (niedrig) über Grün und Gelb nach Rot (hoch).

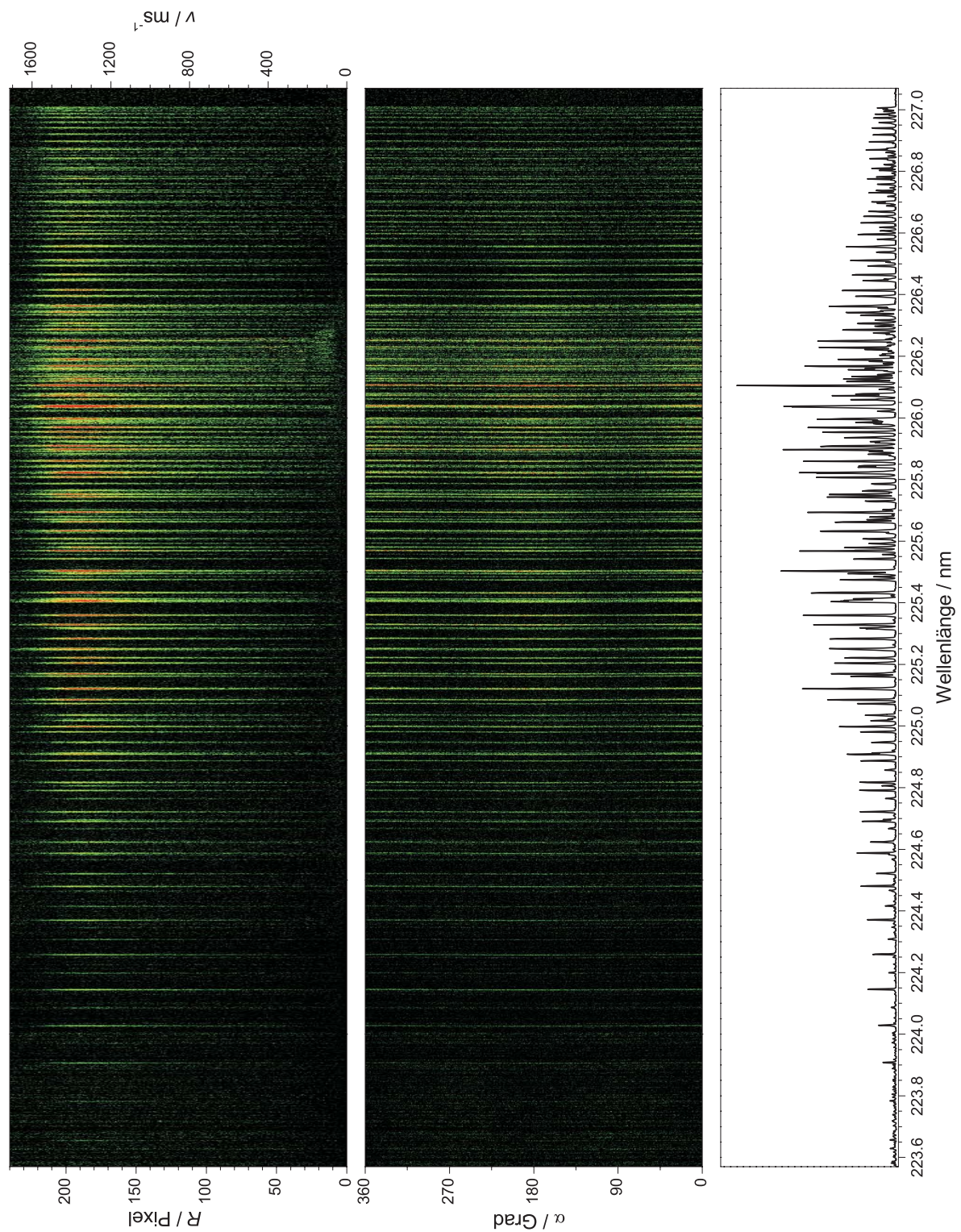


Abb. B.2: 3d-REMPI-Spektrum der NO-Fragmenten aus der Photolyse von t-BuSNO bei 593.6 nm. Die Intensitätsfarbskala reicht von Schwarz (niedrig) über Grün und Gelb nach Rot (hoch).

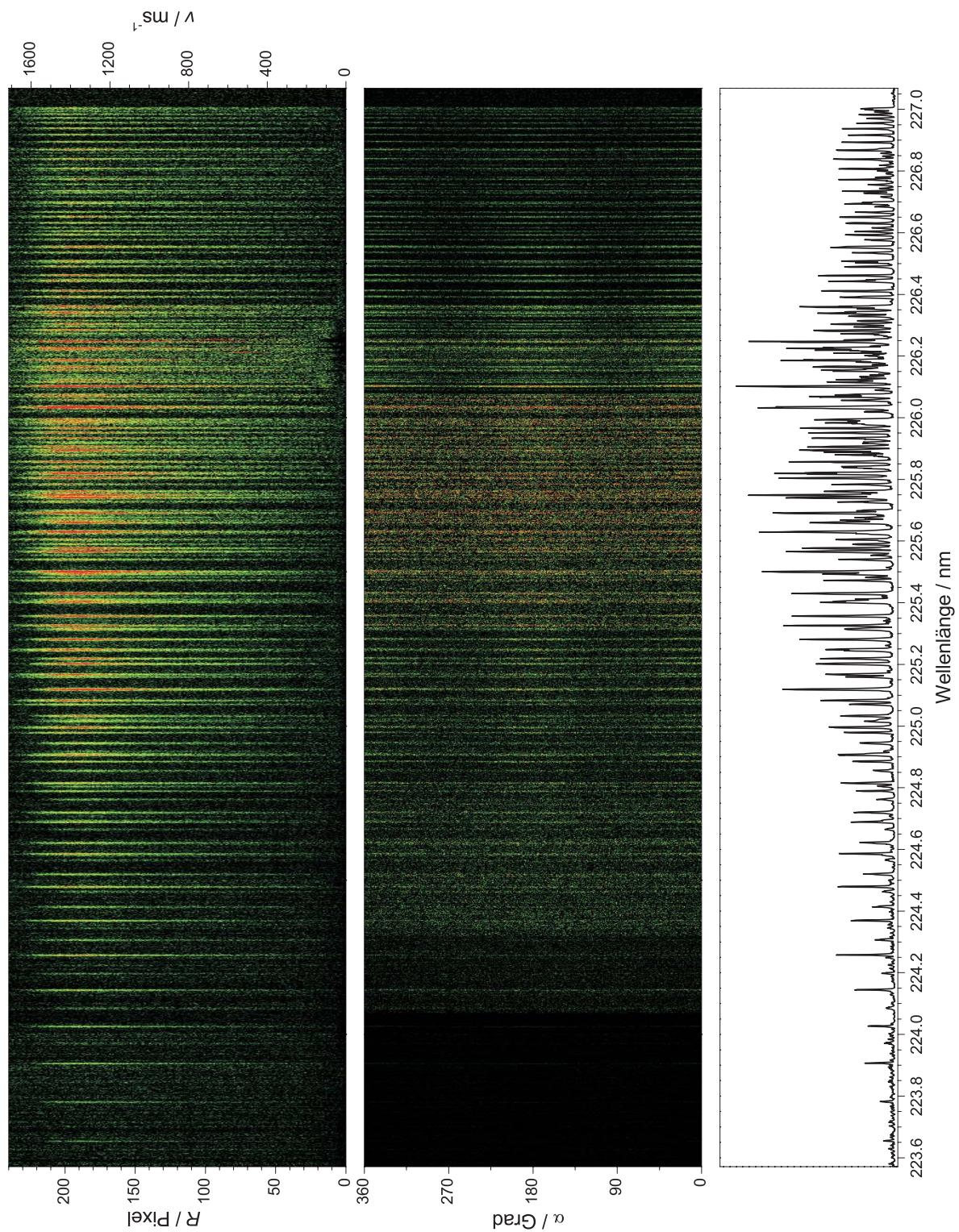


Abb. B.3: 3d-REMPI-Spektrum der NO-Fragmenten aus der Photolyse von t-BuSNO bei 590 nm. Die Intensitätsfarbskala reicht von Schwarz (niedrig) über Grün und Gelb nach Rot (hoch).

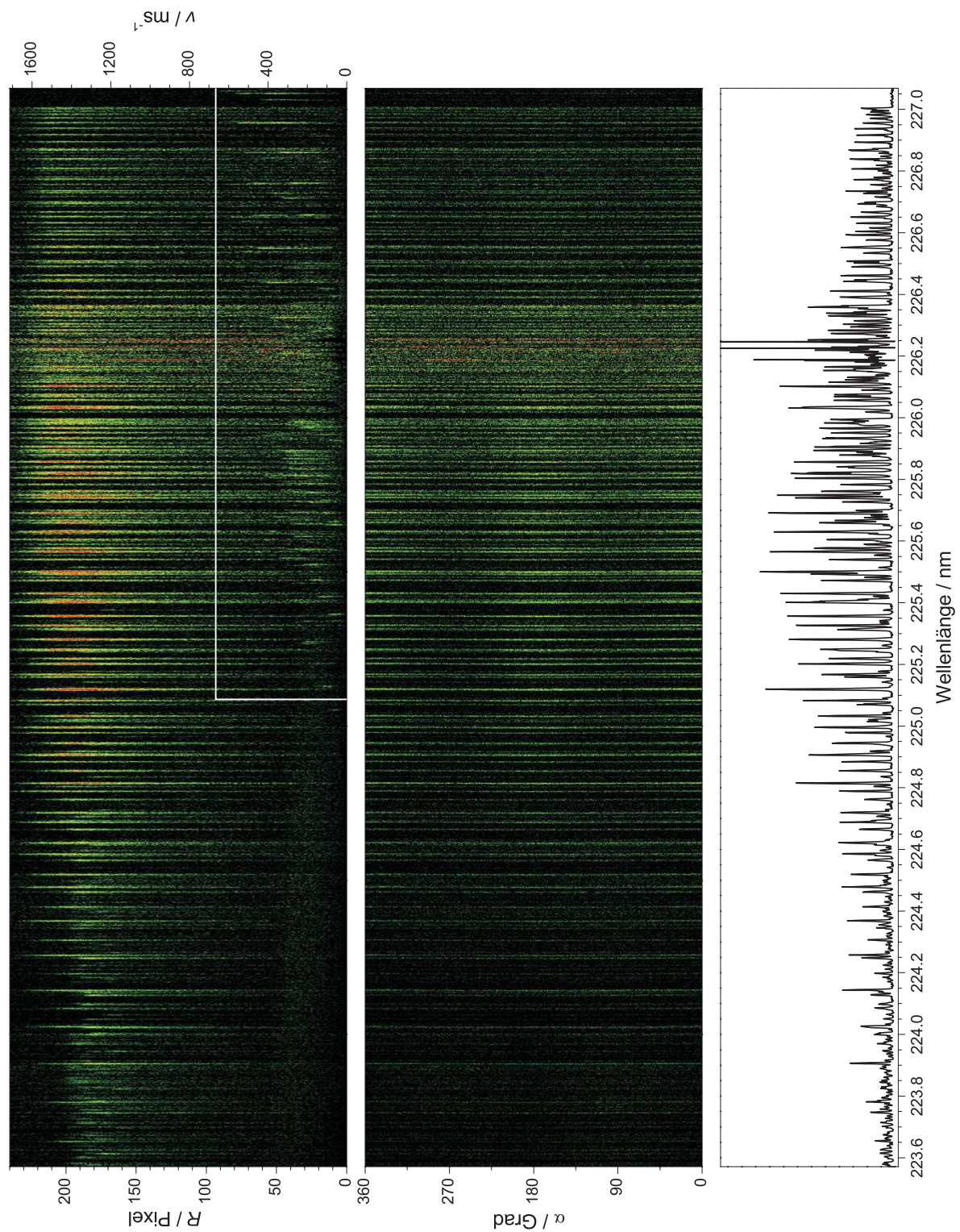


Abb. B.4: 3d-REMPI-Spektrum der NO-Fragmenten aus der Photolyse von t-BuSNO bei 578 nm. Die Intensitätsfarbskala reicht von Schwarz (niedrig) über Grün und Gelb nach Rot (hoch). Der durch die weißen Linien markierte Bereich wurde aufgrund einer fehlerhaften Hintergrundkorrektur bei der Analyse nicht berücksichtigt.

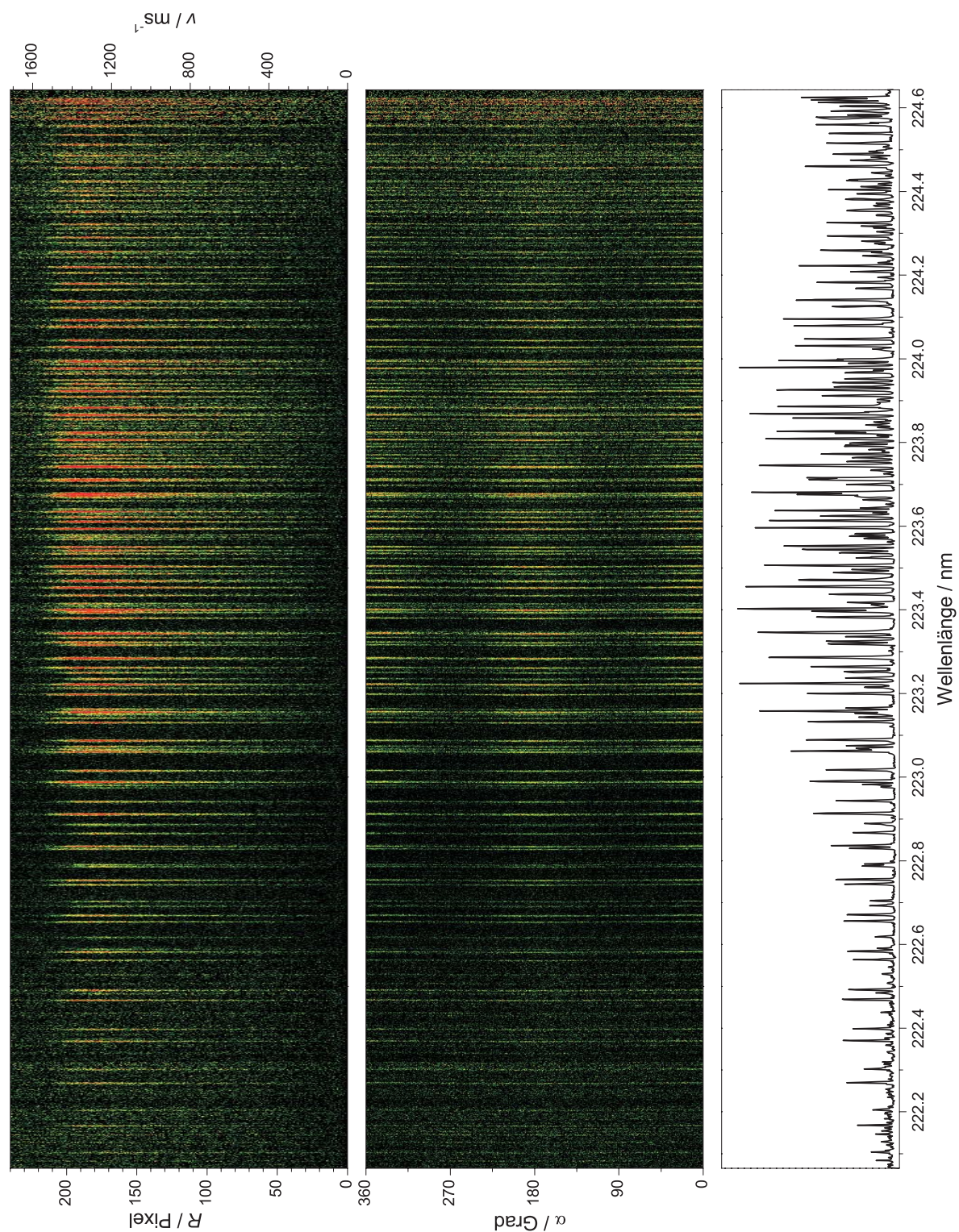


Abb. B.5: 3d-REMPI-Spektrum der NO-Fragmenten aus der Photolyse von t-BuSNO bei 550.3 nm. Die Intensitätsfarbskala reicht von Schwarz (niedrig) über Grün und Gelb nach Rot (hoch).

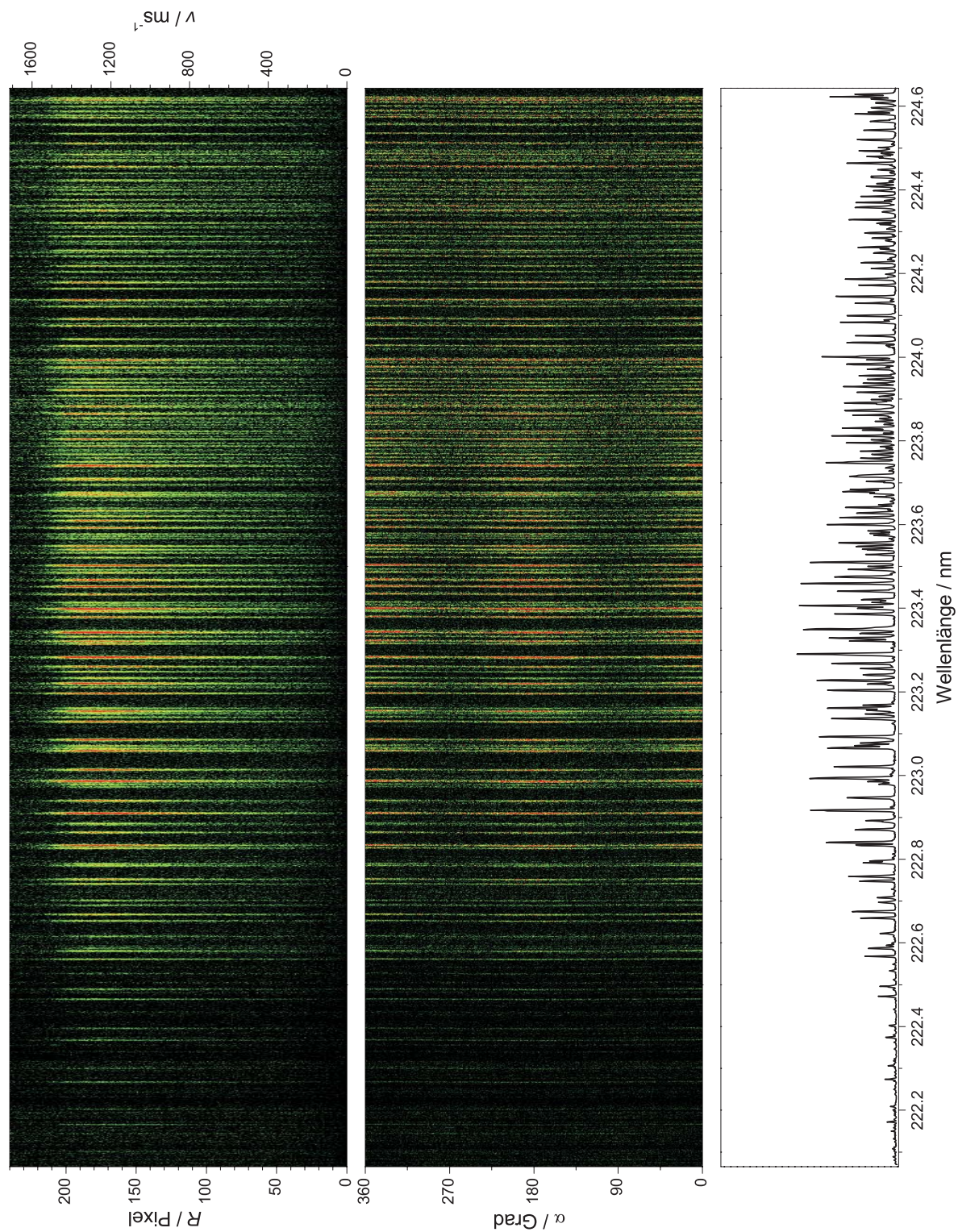


Abb. B.6: 3d-REMPI-Spektrum der NO-Fragmenten aus der Photolyse von t-BuSNO bei 550 nm. Die Intensitätsfarbskala reicht von Schwarz (niedrig) über Grün und Gelb nach Rot (hoch).

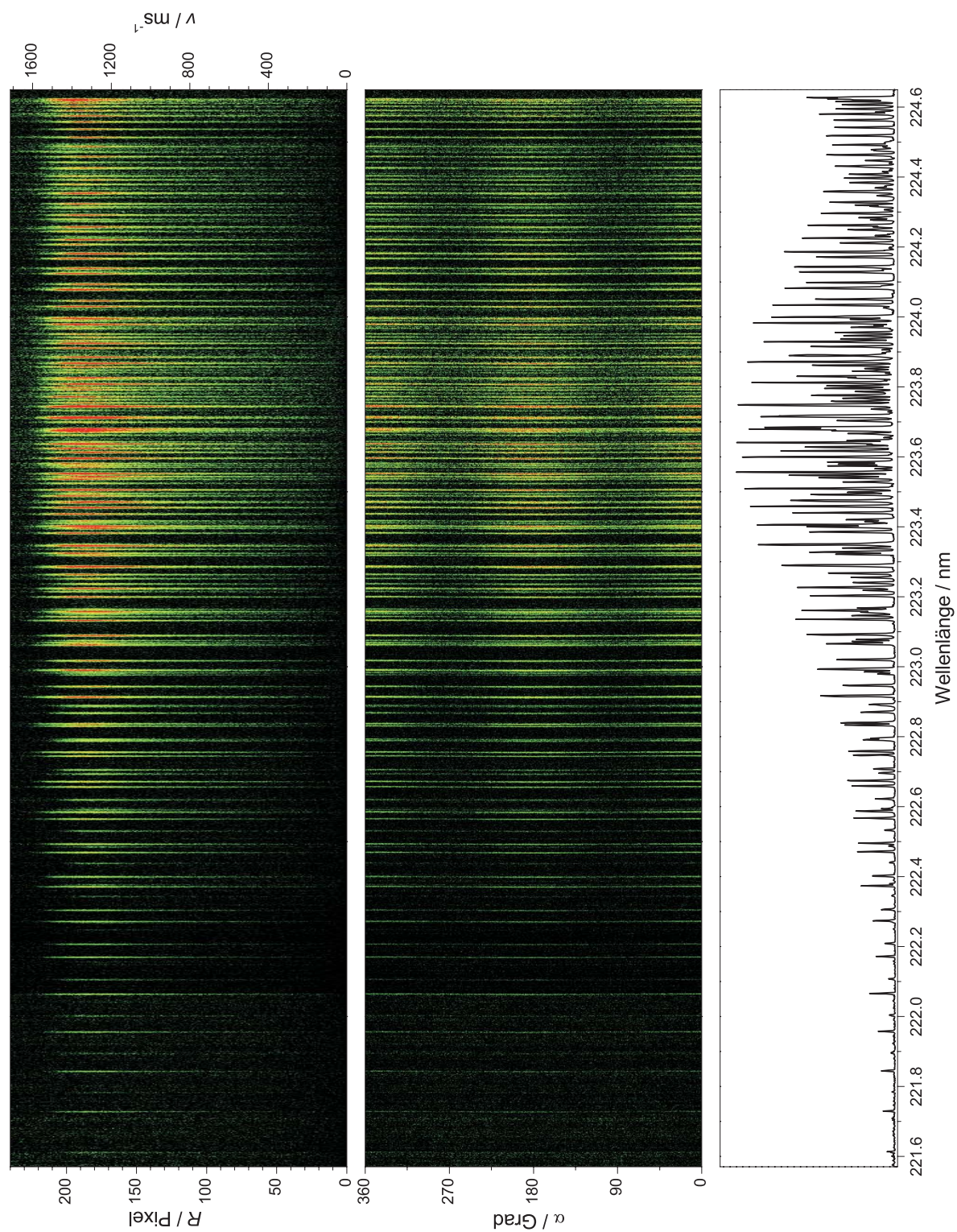
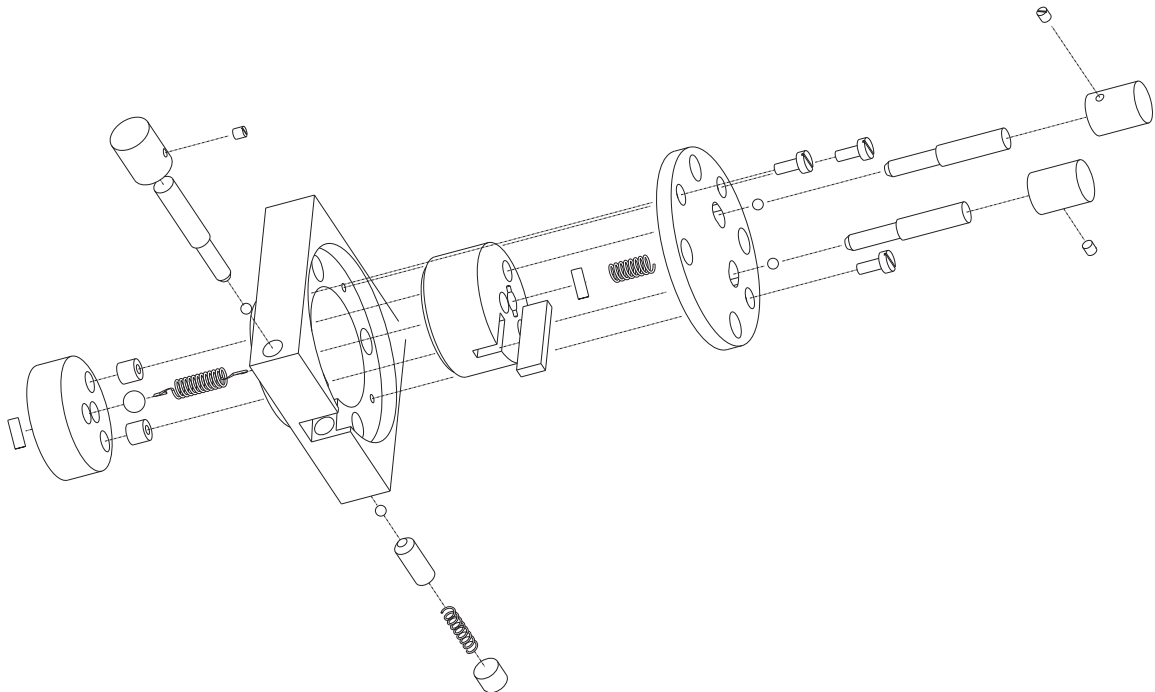


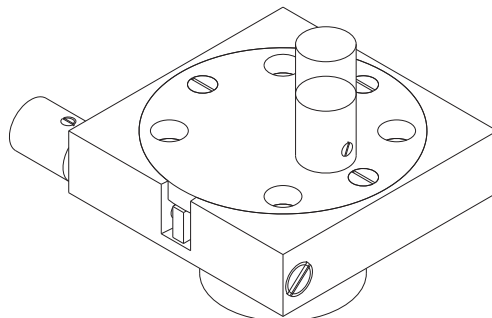
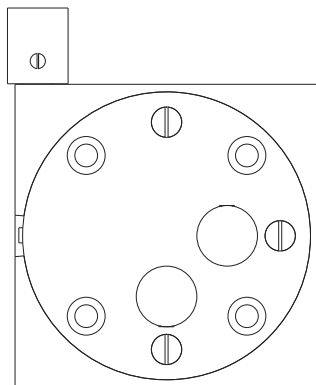
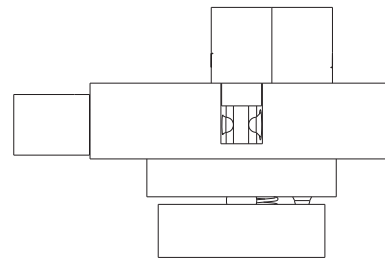
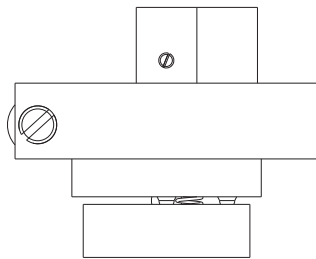
Abb. B.7: 3d-REMPI-Spektrum der NO-Fragmenten aus der Photolyse von t-BuSNO bei 548 nm. Die Intensitätsfarbskala reicht von Schwarz (niedrig) über Grün und Gelb nach Rot (hoch).

C Konstruktionspläne

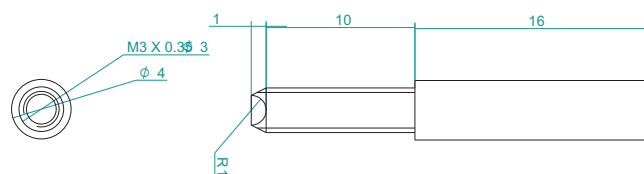
Die Konstruktionspläne wurden der Arbeit angefügt, in der Hoffnung, dass sie für viele Anwender nützlich sein werden. Die Konstruktionen dürfen beliebig oft nachgebaut und weitergegeben werden, solange dies absolut kostenlos und ohne jegliche Art von kommerziellem Profit geschieht. Der Verkauf oder sonstige kommerzielle Nutzung ist ausdrücklich untersagt. Die Pläne wurden mit dem Programm SOLID EDGE [202] erstellt.

Der Justiereinsatz ist zur Verwendung im Würfel W 40 des optische Strahlführungssystems SYS 40 der Firma OWIS [203] konzipiert.

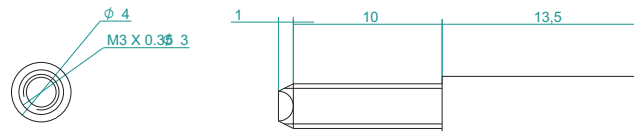




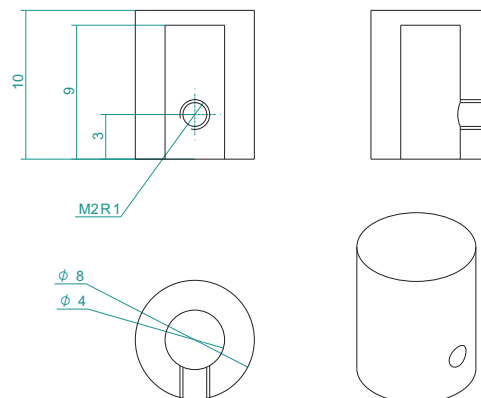
Einstellschraube: Messing 1X



Einstellschraube: Messing 2X



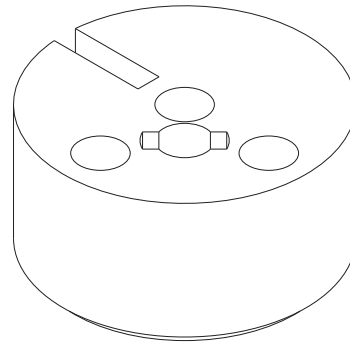
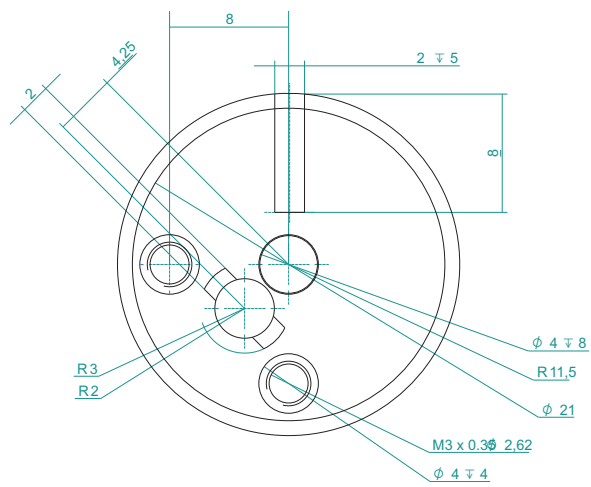
Kappe: Messing 3X



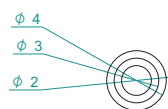


Technical drawing of a mechanical part, likely a bracket or support, showing dimensions and a fillet radius. The drawing includes the following dimensions and features:

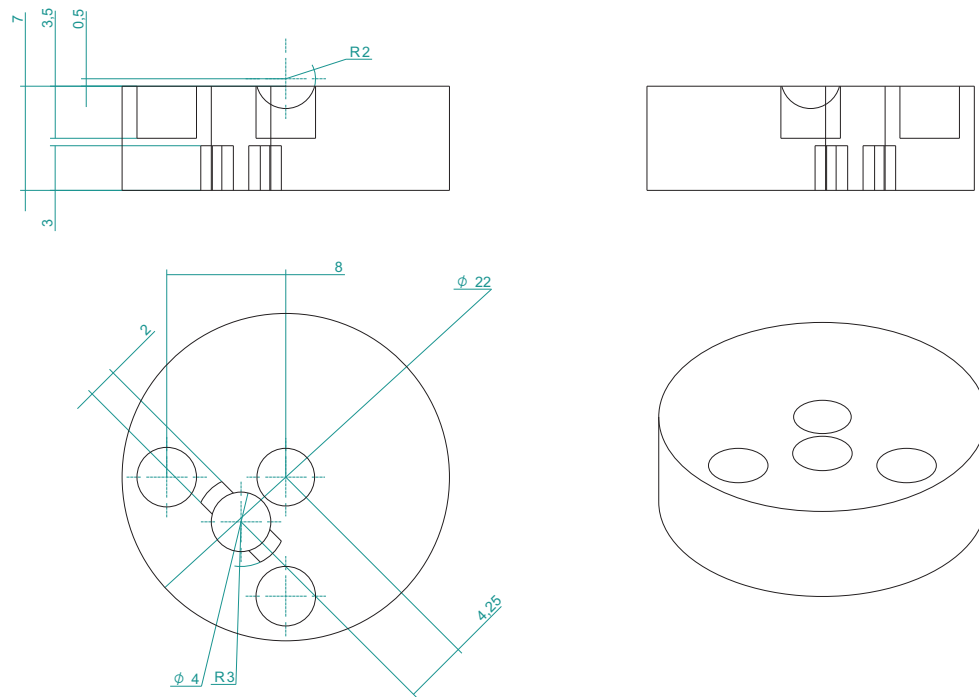
- Overall Width:** 11
- Top Flange Width:** 4
- Top Flange Thickness:** 3
- Bottom Flange Width:** 1
- Bottom Flange Thickness:** 0.5
- Internal Fillet Radius:** R2
- Internal Fillet Label:** R2



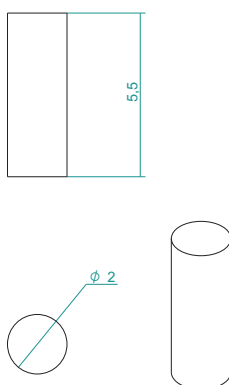
Technical drawing of a mechanical part. The drawing shows a side view of a component with a rectangular base and a curved top. The dimensions are: total height 10, base height 8, base width 3, and a small gap of 1 between the base and the top surface. A fillet with radius R1 is indicated on the top right corner.



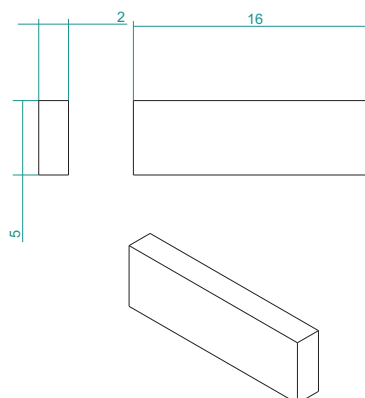
Teller: Aluminium



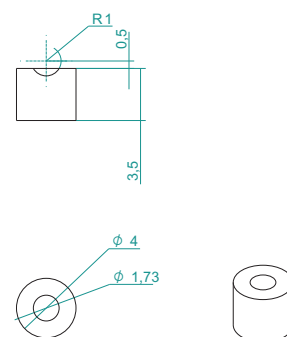
Stift: Stahl 2X



Stift: Stahl



Tellereinsatz: Stahl 2X



Literaturverzeichnis

- [1] Okabe, H., *Photochemistry of Small Molecules*, Wiley, New York, 1978.
- [2] Wayne, R., *Chemistry of Atmospheres, third ed.*, Oxford University Press, 2000.
- [3] Schinke, R., *Photodissociation Dynamics*, Cambridge University Press, 1993.
- [4] Suits, A. G. and Continetti, R. E., editors, *Imaging in Chemical Dynamics, ACS Symposium Series 770*, American Chemical Society, 2001.
- [5] Obernhuber, T., *Aufbau einer Velocity-Map Ion-Imaging Apparatur und Messungen zur Photodissoziation von Nitrosobenzol und t-Butylnitrit*, PhD thesis, Universität Regensburg, 2003.
- [6] Wilkinson, I. and Whitaker, B. J., J. Chem. Phys. **129** (2008) 154312.
- [7] Wilkinson, I., de Miranda, M. P., and Whitaker, B. J., J. Chem. Phys. **131** (2009) 054308.
- [8] Butler, A. R. and Williams, D. L. H., Chem. Soc. Rev. **22** (1993) 233.
- [9] Furchgott, R., Angew. Chem. Int. Ed. **38** (1999) 1870.
- [10] Ingarro, L., Angew. Chem. Int. Ed. **38** (1999) 1882.
- [11] Murad, F., Angew. Chem. Int. Ed. **38** (1999) 1856.
- [12] Stamler, J., Singel, D., and Loscalzo, J., Science **258** (1992) 1898.
- [13] Stamler, J., Cell **78** (1994) 931.
- [14] Schinke, R. and Huber, J. R., J. Phys. Chem. **97** (1993) 3463.

- [15] Whitaker, B., editor, *Imaging in Molecular Dynamics*, Cambridge University Press, 2003.
- [16] Hall, G. E. and Houston, P. L., *Annu. Rev. Phys. Chem.* **40** (1989) 375.
- [17] Houston, P. L., *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 5388.
- [18] Hradil, V. P., Suzuki, T., Hewitt, S. A., Houston, P. L., and Whitaker, B. J., *J. Chem. Phys.* **99** (1993) 4455.
- [19] Busch, G. E. and Wilson, K. R., *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 3638.
- [20] Jonah, C., *J. Chem. Phys.* **55** (1971) 1915.
- [21] Obernhuber, T. J., Kensy, U., and Dick, B., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003) 2799 .
- [22] Greene, C. H. and Zare, R. N., *J. Chem. Phys.* **78** (1983) 6741.
- [23] Ogai, A. et al., *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 6643.
- [24] Nonella, M. and Huber, J. R., *Chem. Phys. Lett.* **131** (1986) 376.
- [25] Nonella, M., Huber, J. R., Untch, A., and Schinke, R., *J. Chem. Phys.* **91** (1989) 194 .
- [26] Schinke, R., Nonella, M., Suter, H. U., and Huber, J. R., *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 1098.
- [27] Sölter, D. et al., *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 3357.
- [28] Suter, H. U., Huber, J. R., von Dirke, M., Untch, A., and Schinke, R., *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 6727.
- [29] Untch, A., Schinke, R., Cotting, R., and Huber, J. R., *J. Chem. Phys.* **12** (1993) 9553.
- [30] Chandler, D. W. and Houston, P. L., *J. Chem. Phys.* **87** (1987) 1445.
- [31] Eppink, A. T. J. B. and Parker, D. H., *Rev. Sci. Instrum.* **68** (1997) 3477.
- [32] Gebhardt, C. R., Rakitzis, T. P., Samartzis, P. C., Ladopoulos-Hellas, V., and Kitsopoulos, T. N., *Rev. Sci. Instrum.* **72** (2001) 3848.
- [33] Tonokura, K. and Suzuki, T., *Chem. Phys. Lett.* **224** (1994) 1.

- [34] Townsend, D., Minitti, M. P., and Suits, A. G., Rev. Sci. Instrum. **74** (2003) 2530.
- [35] Chestakov, D. A. et al., J. Phys. Chem. A **108** (2004) 8100.
- [36] Kinugawa, T. and Arikawa, T., J. Chem. Phys. **96** (1992) 4801.
- [37] Lin, J. J., Zhou, J., Shiu, W., and Liu, K., Rev. Sci. Instrum. **74** (2003) 2495.
- [38] Toomes, R., Samartzis, P., Rakitzis, T., and Kitsopoulos, T., Chemical Physics **301** (2004) 209.
- [39] Demtröder, W., *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken*, Springer-Verlag, 2000.
- [40] Fausto, R., editor, *Low Temperature Molecular Spectroscopy*, Springer Netherlands, 1995.
- [41] Scoles, G., editor, *Atomic and molecular beam methods*, Oxford University Press Inc., 1988.
- [42] Amirav, A., Even, U., and Jortner, J., Chem. Phys. **51** (1980) 31.
- [43] Champagne, B. B. et al., J. Phys. Chem. **94** (1990) 6.
- [44] Anderson, J. B., Entropie **18** (1967) 33.
- [45] Keßler, A., *Spektroskopie photoreaktiver Moleküle im Überschall-Düsenstrahl*, PhD thesis, Universität Regensburg, 1998.
- [46] Ashfold, M. N. R. et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **8** (2006) 26.
- [47] Heck, A. J. R. and Chandler, D. W., Annu. Rev. Phys. Chem. **46** (1995) 335.
- [48] Yamakita, Y., Procter, S. R., Goodgame, A. L., Softley, T. P., and Merkt, F., J. Chem. Phys. **121** (2004) 1419.
- [49] Wrede, E. et al., J. Chem. Phys. **114** (2001) 2629.
- [50] Eppink, A. T. J. B. and Parker, D. H., J. Chem. Phys. **110** (1999) 832.
- [51] Wolf, S. and Helm, H., Phys. Rev. A **56** (1997) R4385.
- [52] Chang, B.-Y., Hoetzlein, R. C., Mueller, J. A., Geiser, J. D., and Houston, P. L., Rev. Sci. Instrum. **69** (1998) 1665.

- [53] Hurst, G. S. and Payne, M. G., *Principles and Applications of Resonance Ionization Spectroscopy*, Institute of Physics Publishing, 1988.
- [54] Qian, C. X. W., Ogai, A., Iwata, L., and Reisler, H., J. Chem. Phys. **92** (1990) 4296.
- [55] Entwickelt von Dr. Uwe Kensy, Insitut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Regensburg, 93053 Regensburg, Deutschland.
- [56] *LabVIEW, Version 7.1*, ©National Instruments, Austin, Texas, USA.
- [57] Aures, R., *Aufbau eines optimierten Flugzeitmassenspektrometers und erste Messungen*, PhD thesis, Universität Regensburg, 1998.
- [58] Elektronik-Werkstatt Chemie der Universität Regensburg, 93053 Regensburg, Deutschland.
- [59] *DaVis™, Version 6.2.4*, ©LaVision GmbH, Goettingen, Deutschland.
- [60] Mechanik-Werkstatt Chemie der Universität Regensburg, 93053 Regensburg, Deutschland.
- [61] Goncharov, V., Herath, N., and Suits, A. G., J. Phys. Chem. A **112** (2008) 9423.
- [62] Goncharov, V., Herath, N., Arregui, A., Banares, L., and Suits, A. G., J. Phys. Chem. A **Article ASAP** (2009).
- [63] Yonekura, N., Gebauer, C., Kohguchi, H., and Suzuki, T., Rev. Sci. Instrum. **70** (1999) 3265.
- [64] Davis, A. V., Wester, R., Bragg, A. E., and Neumark, D. M., J. Chem. Phys. **118** (2003) 999.
- [65] Kaufmann, O. et al., J. Chem. Phys. **119** (2003) 3174.
- [66] Baguenard, B. et al., Rev. Sci. Instrum. **75** (2004) 324.
- [67] Deutsch, M., Appl. Phys. Lett. **42** (1983) 237.
- [68] Dribinski, V., Ossadtchi, A., and Mandelshtam, V. A., Rev. Sci. Instrum. **73** (2002) 2634.
- [69] Nunes, F. D., Santos, J., and Manso, M. E., Rev. Sci. Instrum. **70** (1999) 1047.

- [70] Pretzler, G., Jäger, H., Neger, T., Phillip, H., and Woisetschläger, J., *Z. Naturforsch.* **47a** (1992) 955.
- [71] Renth, F., Riedel, J., and Temps, F., *Rev. Sci. Instrum.* **77** (2006) 1.
- [72] Garcia, G. A., Nahon, L., and Powis, I., *Rev. Sci. Instrum.* **75** (2004) 4989.
- [73] Vrakking, M. J. J., *Rev. Sci. Instrum.* **72** (2001) 4084.
- [74] Bracewell, R., *The Fourier Transform and its Applications*, McGraw-Hill Education, 1986.
- [75] Winterhalter, J., Maier, D., and Honerkamp, J., *J. Chem. Phys.* **110** (1999) 11187.
- [76] Sato, Y., Matsumi, Y., Kawasaki, M., Tsukiyama, K., and Bersohn, R., *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 16307.
- [77] Bordas, C., Paulig, F., Helm, H., and Huestis, D. L., *Rev. Sci. Instrum.* **67** (1996) 2257.
- [78] Manzhos, S. and Loock, H.-P., *Comput. Phys. Commun.* **154** (2003) 76.
- [79] Nestorov, V. K. et al., *J. Chem. Phys.* **115** (2001) 7881.
- [80] Bass, M. J., Brouard, M., Clark, A. P., and Vallance, C., *J. Chem. Phys.* **117** (2002) 8723.
- [81] Manzhos, S. and Loock, H.-P., *Rev. Sci. Instrum.* **75** (2004) 2435.
- [82] Entwickelt von Prof. Dr. Bernhard Dick, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Regensburg, 93053 Regensburg, Deutschland.
- [83] Herzberg, G., *Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1950.
- [84] Zare, R. N., *Angular Momentum. Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics*, John Wiley and Sons, 1988.
- [85] Kroto, H. W., *Molecular Rotation Spectra*, John Wiley and Sons, Ltd., 1975.
- [86] Mallard, W. G., Miller, J. H., and Smyth, K. C., *J. Chem. Phys.* **76** (1982) 3483.
- [87] Goldstein, N., Greenblatt, G. D., and Wiesenfeld, J. R., *Chem. Phys. Lett.* **96** (1983) 410.

- [88] Winkler, I. C., Stachnik, R., Steinfeld, J. I., and Miller, S., *Spectrochim. Acta Part A* **42** (1986) 339.
- [89] Winkler, I., Stachnik, R. A., and Steinfeld, J. I., *J. Chem. Phys.* **85** (1986) 890.
- [90] Wilson, W. G., Viswanathan, K. S., Sekreta, E., and Reilly, J. P., *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 612.
- [91] Booth, J., Bragg, S., and Hancock, G., *Chem. Phys. Lett.* **113** (1985) 509.
- [92] Hamers, R. J., Houston, P. L., and Merrill, R. P., *J. Chem. Phys.* **83** (1985) 6045.
- [93] Miller, J. C. and Compton, R. N., *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 675.
- [94] Bethke, G. W., *J. Chem. Phys.* **31** (1959) 662.
- [95] Zacharias, H., Halpern, J. B., and Welge, K. H., *Chem. Phys. Lett.* **43** (1976) 41.
- [96] Zacharias, H., Schmiedl, R., and Welge, K. H., *Appl. Phys.* **21** (1980) 127.
- [97] Jacobs, D. C., Madix, R. J., and Zare, R. N., *J. Chem. Phys.* **85** (1986) 5469.
- [98] Jacobs, D. C. and Zare, R. N., *J. Chem. Phys.* **85** (1986) 5457.
- [99] Hippler, M. and Pfab, J., *Chem. Phys. Lett.* **243** (1995) 500.
- [100] Asscher, M., Guthrie, W. L., Lin, T. H., and Somorjai, G. A., *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 76.
- [101] Luque, J. and Crosley, D., *LIFBASE: Database and Spectral Simulation Program (Version 1.5) , SRI International Report MP 99-009 (1999)*.
- [102] Jost, R., Nygard, J., Pasinski, A., and Delon, A., *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 1287.
- [103] Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, J. N., *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*, Academic Press, 1999.
- [104] W. C. Gardiner, J., editor, *Gas-Phase Combustion Chemistry*, Springer, New York, 1999.
- [105] Busch, G. E. and Wilson, K. R., *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 3626.
- [106] Rolke, J. et al., *Chem. Phys.* **201** (1995) 1.
- [107] Schinke, R., Grebenshchikov, S., and Zhu, H., *Chem. Phys.* **346** (2008) 99.

- [108] Jost, R., Joyeux, M., and Jacon, M., Chem. Phys. **283** (2002) 17.
- [109] Schneider, W., Moortgat, G. K., Tyndall, G. S., and Burrows, J. P., J. Photochem. Photobiol., A **40** (1987) 195.
- [110] Vandaele, A. C. et al., J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **59** (1998) 171.
- [111] Merienne, M. F., Jenouvrier, A., Coquart, B., and Lux, J. P., J. Atmos. Chem. **27** (1997) 219.
- [112] Au, J. W. and Brion, C., Chem. Phys. **218** (1997) 109.
- [113] Jenouvrier, A., Coquart, B., and Merienne, M. F., J. Atmos. Chem. **25** (1996) 21.
- [114] Mulliken, R. S., Rev. Mod. Phys. **14** (1942) 204.
- [115] Nakayama, T., Kitamura, M. Y., and Watanabe, K., J. Chem. Phys. **30** (1959) 1180.
- [116] Kurkal, V., Fleurat-Lessard, P., and Schinke, R., J. Chem. Phys. **119** (2003) 1489.
- [117] Ivanov, M. V., Zhu, H., and Schinke, R., J. Chem. Phys. **126** (2007) 054304.
- [118] Ralchenko, Y., Kramida, A. E., Reader, J., and Team, N. A., National Institute of Standards and Technology, 2009.
- [119] Mons, M. and Dimicoli, I., Chem. Phys. Lett. **131** (1986) 298.
- [120] Mons, M. and Dimicoli, I., Chem. Phys. **130** (1989) 307.
- [121] Nestorov, V. K. and Cline, J. I., J. Chem. Phys. **111** (1999) 5287.
- [122] Robie, D. C., Hunter, M., Bates, J. L., and Reisler, H., Chem. Phys. Lett. **193** (1992) 413.
- [123] Suzuki, T., Hradil, V. P., Hewitt, S. A., Houston, P. L., and Whitaker, B. J., Chem. Phys. Lett. **187** (1991) 257.
- [124] Hirsch, G., Buenker, R. J., and Petrongolo, C., Mol. Phys. **70** (1990) 835.
- [125] Mahapatra, S., Köppel, H., Cederbaum, L. S., Stampfuß, P., and Wenzel, W., Chem. Phys. **259** (2000) 211.
- [126] Delon, A., Heilliette, S., and Jost, R., Chem. Phys. **238** (1998) 465.

- [127] Bezel, I., Stolyarov, D., and Wittig, C., *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) 10268.
- [128] Delon, A., Reiche, F., Abel, B., Grebenshchikov, S. Y., and Schinke, R., *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 10374.
- [129] Robra, U., Zacharias, H., and Welge, K., *Z. Phys. D* **16** (1990) 175.
- [130] Reid, S. A. and Reisler, H., *Annu. Rev. Phys. Chem.* **47** (1996) 495.
- [131] Grebenshchikov, S. Y., Beck, C., Flothman, H., Schinke, R., and Kato, S., *J. Chem. Phys.* **111** (1999) 619.
- [132] Matthews, S. J., Willitsch, S., and Softley, T. P., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9** (2007) 5656.
- [133] Brouard, M., Cireasa, R., Clark, A. P., Preston, T. J., and Vallance, C., *J. Chem. Phys.* **124** (2006) 064309.
- [134] Inoue, G., Nakata, Y., Usui, Y., Akimoto, H., and Okuda, M., *J. Chem. Phys.* **70** (1979) 3689.
- [135] Mueller, J. A., Morton, M. L., Curry, S. L., Abbatt, J. P. D., and Butler, L. J., *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 4825.
- [136] Tsuji, K., Ikeda, M., Awamura, J., Kawai, A., and Shibuya, K., *Chem. Phys. Lett.* **374** (2003) 601.
- [137] Ritchie, R. K., Walsh, A., and Warsop, P. A., *Proc. R. Soc. London Ser. A* **266** (1962) 257.
- [138] Hallin, K. E. J. and Merer, A. J., *Can. J. Phys.* **54** (1976) 1157.
- [139] Fan, R. and Ziegler, L. D., *J. Raman Spectrosc.* **25** (1994) 497.
- [140] Grebenshchikov, S. Y., Qu, Z.-W., Zhu, H., and Schinke, R., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9** (2007) 2044.
- [141] Schinke, R. and Grebenshchikov, S. Y., *Chem. Phys.* **347** (2008) 279.
- [142] Richter, R. C., Khamaganov, V. I., and Hynes, A. J., *Chem. Phys. Lett.* **319** (2000) 341.
- [143] Uselman, W. M. and Lee, E. K. C., *J. Chem. Phys.* **65** (1976) 1948.

- [144] Hancock, G. and Morrison, M., Mol. Phys. **103** (2005) 1727.
- [145] Preston, K. F. and Cvetanovic, R. J., J. Chem. Phys. **45** (1966) 2888.
- [146] Sun, F., Glass, G. P., and Curl, R. F., Chem. Phys. Lett. **337** (2001) 72.
- [147] Rubahn, H. G., van der Zande, W. J., Zhang, R., Bronikowski, M. J., and Zare, R. N., Chem. Phys. Lett. **186** (1991) 154.
- [148] Miyawaki, J., Yamanouchi, K., and Tsuchiya, S., J. Chem. Phys. **99** (1993) 254.
- [149] Ahmed, M., Peterka, D. S., and Suits, A. G., *Atomic and Molecular Beams*, page 343, Springer-Verlag, Berlin, 2001.
- [150] McKendrick, C. B., Fotakis, C., and Donovan, R. J., J. Photochem. **20** (1982) 175.
- [151] Slanger, T. G., Bischel, W. K., and Dyer, M. J., J. Chem. Phys. **79** (1983) 2231.
- [152] McFarlane, J., Polanyi, J. C., and Shapter, J. G., J. Photochem. Photobiol. A **58** (1991) 139.
- [153] Morrell, C., Breheny, C., Haverd, V., Cawley, A., and Hancock, G., J. Chem. Phys. **117** (2002) 11121.
- [154] Ahmed, M., Peterka, D. S., Bracker, A. S., Vasyutinskii, O. S., and Suits, A. G., J. Chem. Phys. **110** (1999) 4115.
- [155] Coroiu, A. M. et al., Eur. Phys. J. D **38** (2006) 151.
- [156] Im, H.-S. and Bernstein, E. R., J. Phys. Chem. A **106** (2002) 7565.
- [157] Shafer, N., Tonokura, K., Matsumi, Y., Tasaki, S., and Kawasaki, M., J. Chem. Phys. **95** (1991) 6218.
- [158] Taherian, M. R., Cosby, P. C., and Slanger, T. G., J. Phys. Chem. **91** (1987) 2304.
- [159] Bigio, L., Tapper, R. S., and Grant, E. R., J. Phys. Chem. **88** (1984) 1271.
- [160] Kawasaki, M., Kasatani, K., Sato, H., Shinohara, H., and Nishi, N., Chem. Phys. **78** (1983) 65.
- [161] Sisk, W. N., Miller, C. E., and Johnston, H. S., J. Phys. Chem. **97** (1993) 9916.

- [162] Parsons, B. F., Curry, S. L., Mueller, J. A., Ray, P. C., and Butler, L. J., *J. Chem. Phys.* **111** (1999) 8486.
- [163] Johnston, H. S. and Graham, R., *Can. J. Chem.* **52** (1974) 1415.
- [164] Hisatsune, I. C., *J. Phys. Chem.* **65** (1961) 2249.
- [165] Palmer, R. M. J., Ferrige, A. G., and Moncada, S., *Nature* **327** (1987) 524.
- [166] Ignarro, L. J., Buga, G. M., Wood, K. S., Byrns, R., and Chaudhuri, G., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **84** (1987) 9265.
- [167] Furchgott, R. F. and Zawadzki, J. V., *Nature* **288** (1980) 373.
- [168] Diesen, D. L., Hess, D. T., and Stamler, J. S., *Circulation Research* **103** (2008) 545.
- [169] Roy, B., du Moulinet d'Hardemare, A., and Fontecave, M., *J. Org. Chem.* **59** (1994) 7019.
- [170] Askew, S. C., Barnett, D. J., McAninly, J., and Williams, D. L. H., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1995) 741.
- [171] Field, L., Dilts, R. V., Ravichandran, R., Lenhert, P. G., and Carnahan, G. E., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1978) 249.
- [172] Carnahan, G. E., Lenhert, P., and Ravichandran, R., *Acta Cryst.* **B34** (1978) 2645.
- [173] Williams, D. L. H., *Chem. Commun.* (1996) 1085.
- [174] Oae, S., Kim, Y. H., Fukushima, D., and Shinham, K., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* (1978) 913.
- [175] Iranpoor, N., Firouzabadi, H., and Heydari, R., *J. Chem. Res.* **11** (1999) 668.
- [176] Mason, J. B., *J. Chem. Soc. A* (1969) 1587.
- [177] Munro, A. P. and Williams, D. L., *Can. J. Chem.* **77** (1999) 550.
- [178] Girard, P., Guillot, N., Motherwell, W. B., Hay-Motherwell, R. S., and Potier, P., *Tetrahedron* **55** (1999) 3573.
- [179] Arulsamy, N. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 7115.

- [180] Moynihan, A. H. and Roberts, S. M., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 (1994) 797.
- [181] Ramirez, J., Yu, L., Li, J., Braunschweiger, P. G., and Wang, P. G., Bioorg. Med. Chem. Lett. **6** (1996) 2575.
- [182] Loscalzo, J., Smick, D., Andon, N., and Cooke, J., J. Pharmacol. Exp. Ther. **249** (1989) 726.
- [183] Bartberger, M. D. et al., J. Am. Chem. Soc. **122** (2000) 5889.
- [184] Lai, C.-H., Li, E. Y., and Chou, P.-T., Theor. Chem. Acc. **117** (2007) 145.
- [185] Müller, R. P., Nonella, M., Russegger, P., and Huber, J. R., Chem. Phys. **87** (1984) 351.
- [186] Müller, R. P. and Huber, J. R., J. Phys. Chem. **88** (1984) 1605.
- [187] Christensen, D. H. and Rastrup-Andersen, N., Spectrochim. Acta **24A** (1968) 1581.
- [188] Lü, J.-M. et al., J. Am. Chem. Soc. **123** (2001) 2903.
- [189] McCoustra, M. and Pfab, J., Chem. Phys. Lett. **137** (1987) 355.
- [190] Bartberger, M. D. et al., J. Am. Chem. Soc. **123** (2001) 8868.
- [191] Jursic, B. S., Chem. Phys. Lett. **299** (1999) 334.
- [192] Van der Veke, B. J. et al., J. Phys. Chem. **94** (1990) 4029.
- [193] Engert, J. M. and Dick, B., Chem. Phys. Lett. **299** (1999) 423.
- [194] Luo, Y.-R., *Comprehensive handbook of chemical bond energies*, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2007.
- [195] Li, X.-H., Rui-Zhou, Z., and Xiang-Dong, Y., J. Mol. Struct.: THEOCHEM **817** (2007) 43.
- [196] Kennedy, G., Ning, C.-L., and Pfab, J., Chem. Phys. Lett. **292** (1998) 161.
- [197] Pfab, J., Wetzel, D., and Young, V., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **94** (1990) 1322.
- [198] Philippe, R. J., J. Molec. Spectros. **6** (1961) 492.
- [199] Philippe, R. J. and Moore, H., Spectrochim. Acta **17** (1961) 1004.

- [200] Glasbläserei Chemie der Universität Regensburg, 93053 Regensburg, Deutschland.
- [201] Schinke, R., Hennig, S., Untch, A., Nonella, M., and Huber, J. R., J. Chem. Phys. **91** (1989) 2016.
- [202] *SOLID EDGE, Version 12.00.00.66*, ©2002 EDS.
- [203] OWIS GmbH, Im Gaisgraben 7, 79219 Staufen (Germany).